

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER

MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF

FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER**, München

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAY 12 '55

INHALT

<i>Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloid-technologie der Eötvös Loránd Universität, Budapest</i>		<i>Aus dem Department of Chemistry University of Allahabad, Allahabad (Indien)</i>	
Buzágh, A. und F. Szántó, Über den Einfluß der Temperatur auf das Sedimentvolumen von Quarzsuspensionen (mit 1 Abb.)	1	Varshney, K. C., A. K. Dey und S. Ghosh, Über die Fällung wäßrigen Oxydes aus einer Zinksulfatlösung	40
<i>Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloid-technologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)</i>		<i>Aus den Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (Indien)</i>	
László, Z., Die Temperaturabhängigkeit der Wechselstromelektrosmose. VI.	4	Gupta, S. R. und S. Ghosh, Über die Farbschattierungen wäßriger Eisenoxydsole (mit 2 Abb.)	42
<i>From the Laboratory of the Gesteiner Ltd., Tottenham, London (England)</i>		Wissenschaftliche Kurzberichte	
Sherman, P., The Influence of Internal Phase Viscosity on the Viscosity of Concentrated Water-in-Oil Emulsions [Studies in Water-in-Oil Emulsions, Part 5] (with 1 figure)	6	<i>Aus dem Philips Forschungslaboratorium Eindhoven und dem van't Hoff Laboratorium der Reichs-Universität Utrecht</i>	
<i>Aus dem Kolloid-Laboratorium des Hygienischen Staatsinstitutes der Hansestadt Hamburg</i>		Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeek, Theorie der Stabilität lyophober Kolloide	44
Schultze, K., Die Benetzbarkeit als Wesen der realen Kapillarität	11	<i>From the Chemistry Department, University of Delhi, India</i>	
<i>Aus dem Laboratorium für Hochpolymere, Philipps Universität Marburg/Lahn</i>		Jha, S. D., Effect of supersaturation on the viscosity of solutions	45
Broens, O. und F. H. Müller, Dielektrisches Verhalten hochpolymerer Mischsysteme II. (mit 8 Abb.)	20	Bücherbesprechungen	46
		Referate	52

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.

Berichte, Sammelreferate an:

Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.

Patentberichte an:

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.

Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.

Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.

Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.

Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.

Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76**, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität, Budapest

Über den Einfluß der Temperatur auf das Sedimentvolumen von Quarzsuspensionen

Von A. Buzágh und F. Szántó

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Dezember 1954)

Seit den ersten einschlägigen Arbeiten von H. Atterberg (1), Wo. Ostwald und W. Haller (2) und A. Buzágh (3) hat die Frage der Beeinflussbarkeit der Sedimentvolumina ein ziemlich reges Interesse erweckt. Der eine von uns hat in der zitierten Arbeit gezeigt, daß die Haftzahl bzw. der Abreißwinkel für das Sedimentvolumen von nichtquellbaren Teilchen eine charakteristische Größe darstellt. Es besteht nämlich zwischen dem Sedimentvolumen nicht-quellbarer Teilchen und der Haftfähigkeit insofern ein Parallelismus, als das Sedimentvolumen um so größer ist, je größer die Haftfähigkeit ist. Diese Beziehung ist sowohl für wäßrige Suspensionen, wie für die in organischen Flüssigkeiten dargestellten Suspensionen gültig. Die Erklärung für das Verhalten der sedimentierenden, kornförmigen Teilchen ist sehr plausibel: bei geringer Haftfähigkeit, wie z. B. bei Quarzteilchen in reinem Wasser, gleiten die Teilchen aufeinander und lagern sich demzufolge dicht zusammen; bei größerer Haftfähigkeit, wie in Elektrolytlösungen, rollen sie nicht, bleiben mit Ecken und Kanten aneinander haften, sie koagulieren also und ergeben eine Vergrößerung des Sedimentvolumens. In organischen Flüssigkeiten sind für die Haftfähigkeit und somit auch für das Sedimentvolumen die dielektrischen bzw. die polaren Eigenschaften maßgebend.

Alle diese Feststellungen wurden seit Erscheinen der oben erwähnten, ersten Arbeiten von mehreren Forschern, u. a. von H. Freundlich (4) und Mitarbeitern, ferner von Bloomquist und Shutt (5), Gallay und Puddington (6), Kruyt und Selms (7), Mack (8) und neuerdings von K. L. Wolf (9) und Mitarbeitern bestätigt.

Es ist im ganzen Problemkreis von verschiedenen Gesichtspunkten aus eine wesentliche, bisher aber in geringem Maße untersuchte und diskutierte

Frage die nach dem Einfluß der Temperatur auf die Haftfähigkeit bzw. auf das Sedimentvolumen und damit im Zusammenhang auf die rheologischen Eigenschaften der Konglomerate von Teilchen mikroskopischer Größe.

Es sind allerdings manche Feststellungen in dieser Beziehung auch in den älteren Arbeiten zu finden. So haben bereits Wo. Ostwald und Haller (2) bemerkt, daß die Größe des Sedimentvolumens von der Temperatur abhängig ist: bei höherer Temperatur ist es kleiner. Ferner haben die Messungen des Abreißwinkels gezeigt, daß die Haftfähigkeit in organischen Flüssigkeiten um so kleiner, je größer die Temperatur ist. Es wurde in der zitierten Arbeit (Buzágh) zugleich auch darauf hingewiesen, daß sich die Haftfähigkeit und damit im Zusammenhang auch das Sedimentvolumen mit der Änderung der Temperatur u. U. nicht monoton ändert, sondern mit steigender Temperatur zunächst abnimmt und dann wieder wächst. — Vor kurzem ist über die Temperaturabhängigkeit des Sedimentvolumens ein sehr bemerkenswerter Bericht von K. L. Wolf und R. Wolff (9) erschienen. Die mitgeteilten Meßergebnisse der genannten Verfasser sind in voller Übereinstimmung mit den oben erwähnten Beobachtungen von Ostwald, Haller und Buzágh. Es kommt sowohl die starke Temperaturabhängigkeit des Sedimentvolumens, wie in manchen Fällen der nicht-monotone Verlauf der Temperaturkurven zum Ausdruck. In Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ändert sich das Sedimentvolumen z. B. von CaCO_3 mit zunehmender Temperaturentsprechend einer Maximumkurve.

In der vorliegenden Abhandlung wollen wir als Ergänzung der früheren Untersuchungen über die Ergebnisse unserer neueren, mit Quarzsuspensionen ausgeführten Untersuchungen berichten:

Es wurde das Sedimentvolumen von homodispersen und polydispersen Quarzsuspensionen in verschiedenen Dispersionsmitteln bei verschiedener Temperatur gemessen. Die Messungen wurden mit dem in der früheren Abhandlung angegebenen Verfahren ausgeführt. Zu den Messungen wurden je nach der Größe des Sedimentvolumens 3 bis 5 g Quarzpulver pro 10 ml Dispersionsmittel angewandt. Die Teilchengröße (Radius) der homodispersen Suspensionen war $23\ \mu$. Der polydisperse Quarz war ein käufliches, von den ganz feinen Teilchen befreites Mercksches Präparat. Die Präparate wurden durch Waschen mit Salzsäure und Wasser sorgfältig gereinigt und dann getrocknet.

Es wurden Messungen zunächst mit lufttrockenem Quarzpulver in verschiedenen Flüssigkeiten ausgeführt. Die einzelnen Proben der Suspensionen von bekannter Konzentration wurden im Thermostat zunächst 1 Stunde lang stehen gelassen, dann wurden die Suspensionen aufgeschüttelt, und das Sedimentvolumen wurde öfters abgelesen. Der konstante Wert des Sedimentvolumens hat sich im allgemeinen innerhalb von 24 Stunden eingestellt.

Um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen, wurde zunächst bei Anwendung ein und derselben Suspensionsprobe von einer niedrigen Temperatur ausgehend die Temperatur zunächst erhöht und dann erniedrigt. Es wurde also das Sedimentvolumen bei verschiedenen Temperaturen einmal beim Erwärmen, dann beim Abkühlen gemessen. — Aus den in der Tab. 1 und Abb. 1 dargestellten Ergebnissen ist zu ersehen, daß das Sedimentvolumen im Wasser, in Alkohol und Äther weitgehend unabhängig von der Temperatur ist. In Benzol und in Tetrachlorkohlenstoff, also in apolaren Flüssigkeiten, zeigt es dagegen mit zunehmender Temperatur eine Abnahme. Außerdem ist in letzteren Medien bei gleichen Temperaturen das Sedimentvolumen etwas größer, wenn man mit steigender Temperatur untersucht. Es tritt also etwas Ähnliches wie eine Hysterese auf. Diese Erscheinung ist auch in anderen apolaren, nicht aber in polaren Verbindungen zu beobachten.

Es ist leicht zu beweisen, daß die Hysterese durch die geringe Feuchtigkeit des

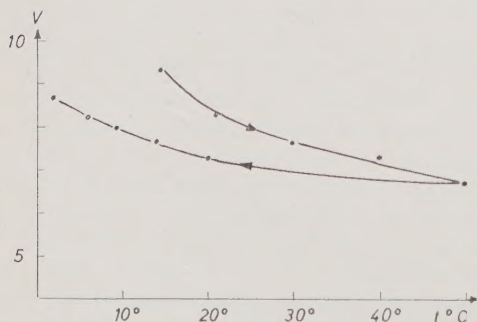


Abb. 1. Sedimentvolumen von Quarz als Temperaturfunktion in CCl_4

Tabelle 1

Die Änderung des Sedimentvolumens von lufttrockenem Quarz mit der Änderung der Temperatur in verschiedenen Flüssigkeiten — Quarzmenge: 4 g pro 10 ml Flüssigkeiten

Temp. in °C	Sedimentvolumen in ml in				
	Wasser	Äthyl- alkohol	Äther	Benzol	CCl_4
20°	2,92	2,87	4,30	5,70	8,85
25°	—	—	4,30	5,58	8,15
30°	2,91	2,87	4,30	5,45	7,75
35°	2,90	2,87	—	5,38	7,60
40°	—	—	—	5,25	7,48
45°	—	—	—	5,15	7,20
50°	2,92	2,87	—	4,97	6,95
40°	—	—	—	5,10	7,28
30°	—	—	4,30	5,24	7,66
20°	2,92	2,88	4,30	5,58	8,40

Quarzes verursacht wird. Unsere diesbezügliche Feststellung stimmt mit den Beobachtungen von Kruyt und Selms, sowie von Bloomquist und Shutt, Galley und Puddington überein. Die genannten Forscher haben nämlich festgestellt, daß das Sedimentvolumen von verschiedenen Substanzen in apolaren Flüssigkeiten durch geringe Wassermenge infolge der stärkeren Koagulation erhöht wird.

In welchem starkem Maße durch die Feuchtigkeit die Temperaturabhängigkeit des Sedimentvolumens beeinflusst wird, zeigen die Versuchsergebnisse in der Tab. 2.

Die Zahlenwerte beziehen sich einmal auf im Wasserdampf angefeuchtetes, dann auf lufttrockenes und schließlich auf bei 200° C getrocknetes Quarzpulver in CCl_4 . Die Ergebnisse zeigen, daß der feuchte Quarz einen sehr lockeren, bei Zimmertemperatur nicht sedimentierenden Brei ergibt, in welchem eine Sedimentation nur bei höherer Temperatur zu beobachten ist. Das Sedimentvolumen ist sehr groß, und dabei tritt die Hysterese in großem Maße auf.

Tabelle 2

Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Temperaturabhängigkeit des Sedimentvolumens von Quarzteilen in CCl_4 — Quarzmenge: 4 g pro 10 ml

Temperatur	Feuchter	Lufttrockener	Getrockneter
		Quarz	
15°	keine Sedimentation	9,40	7,20
21°	dto.	8,20	6,78
30°	10,00	7,60	6,18
40°	9,80	7,30	5,78
50°	9,60	6,65	5,48
19°	keine Sedimentation	7,35	6,75
15°	dto.	7,72	7,20

Bei lufttrockenem Quarz tritt bereits bei Zimmertemperatur die Sedimentation auf, das Sedimentvolumen ist kleiner, die Hysterese ist aber auch bei diesen Suspensionen sehr deutlich. Dagegen ist bei den Suspensionen des vollkommen getrockneten Quarzes keine Hysterese zu beobachten, das Sedimentvolumen nimmt mit zunehmender Temperatur reproduzierbar und reversibel ab.

Wird die Suspension des feuchten Quarzpulvers öfters aufgewärmt und wieder abgekühlt, dann nimmt die Hysterese ab, sie verschwindet aber nicht vollkommen. Das adsorptiv gebundene Wasser läßt sich also aus der Suspension durch Erwärmen restlos nicht entfernen.

Es sprechen diese Feststellungen zugleich dafür, daß die Haftfähigkeit des Quarzes in apolaren Flüssigkeiten durch das adsorbierte Wasser an der Quarzoberfläche erhöht wird. Dies stimmt übrigens auch mit den unmittelbar ausgeführten Haftfähigkeitsmessungen überein. Die Haftfähigkeit von polaren Substanzen (wie u. a. von Quarz) in apolaren Medien wird durch adsorbierbare, mit dem Medium nicht mischbare polare Verbindungen erhöht.

Wird die Suspension des feuchten Quarzes in CCl_4 mit Alkohol versetzt, so nimmt das Sedimentvolumen, wie dies Tab. 3 zeigt, mit zunehmender Alkoholkonzentration ab, um zu einem Grenzwert zu konvergieren. Gleichzeitig verschwindet auch die Hysterese.

Dieser Effekt läßt sich mit jedem solchen mit CCl_4 mischbaren Verbindungen verwirklichen, die neben einer apolaren Gruppe auch eine polare Gruppe enthalten. Innerhalb einer homologen Reihe ist diese Wirkung um so größer, je größer die C-Atomzahl der apolaren Gruppe ist. Dies zeigt z. B. die Tab. 4.

Tabelle 3

Der Einfluß des Wassers und Propylalkohols auf das Sedimentvolumen von getrockneten Quarzteilen in CCl_4 bei 20° C

Dispersionsmittel	Sedimentvolumen in ml pro 4 g Quarzmenge
CCl_4	6,78
10 ml CCl_4 + 0,05 ml H_2O	10,90
10 ml CCl_4 + 0,05 ml H_2O + 1 ml Propylalkohol	8,91
10 ml CCl_4 + 0,05 ml H_2O + 2 ml Propylalkohol	8,51
10 ml CCl_4 + 0,05 ml H_2O + 3 ml Propylalkohol	6,11

Tabelle 4

Der Einfluß der verschiedenen Alkohole auf das Sedimentvolumen von lufttrockenem, polydispersem Quarzpulver in CCl_4 — Quarzmenge: 5 g pro 10 ml Dispersionsmittel

Dispersionsmittel	Sedimentvolumen in ml
CCl_4	7,60
CCl_4 + 10% Methylalkohol	6,80
CCl_4 + 10% Äthylalkohol	6,10
CCl_4 + 10% Propylalkohol	4,56

Dieser Effekt läßt sich leicht erklären. Die Alkohol- und ähnlich gebauten Moleküle werden durch den Quarz orientiert adsorbiert, und zwar derart, daß die hydrophile, polare Gruppe an der Quarzoberfläche verankert wird und die apolare lyophile Alkylgruppe sich nach dem apolaren Dispersionsmittel richtet. Infolgedessen kommt eine Kontinuität zwischen dem dispersen Anteil und dem Dispersionsmittel zustande, und zwar mit um so größerer Vollkommenheit, je länger die hydrophobe Gruppe ist. Infolge der Entwicklung von derart gebauter Adsorptionsschicht wird die gegenseitige Haftfähigkeit der Teilchen erniedrigt, somit nimmt auch das Sedimentvolumen ab.

Derselbe Effekt läßt sich auch dadurch erreichen, daß man das feuchte Quarzpulver vor dem Suspendieren in CCl_4 oder in anderen apolaren Dispersionsmitteln zunächst in Alkoholdampf längere Zeit stehen läßt. Die Hysterese bleibt auch in diesem Falle aus, das Sedimentvolumen zeigt bei jeder bestimmten Temperatur einen reproduzierbaren bestimmten Wert, unabhängig davon, ob die Versuchstemperatur durch Erwärmen oder durch Abkühlen eingestellt wird.

Aus den angeführten Untersuchungen ergibt sich das wesentliche Ergebnis, daß sich ein bedeutender Einfluß der Temperatur auf das Sedimentvolumen von Quarzsuspensionen nur in apolaren Dispersionsmitteln feststellen läßt. In polaren Dispersionsmitteln ist das Sedimentvolumen von der Temperatur bis etwa 50° C unabhängig. Indem — wie angeführt — das Sedimentvolumen bzw. seine Änderung als ein qualitativer Maßstab der Haftfähigkeit zu betrachten ist, gilt die gleiche Beziehung auch für die Haftfähigkeit der Quarzteile in apolaren und polaren Medien.

Zusammenfassung

1. Es wird der Temperatureinfluß auf das Sedimentvolumen von Quarzteilen in Flüssigkeiten von verschiedener Polarität untersucht.

2. Es wird gezeigt, daß das Sedimentvolumen in polaren Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Äther, Azeton usw.) von der Temperatur weitgehend unabhängig ist. Dagegen nimmt das Sedimentvolumen in apolaren Flüssigkeiten (Benzol, Kohlenstofftetrachlorid usw.) mit zunehmender Temperatur ab.

3. Das Sedimentvolumen in apolaren Flüssigkeiten wird bereits durch geringe Wassermengen stark beeinflusst. Bereits das adsorbierte Wasser an lufttrockenem Quarz genügt, um das Sedimentvolumen stark zu erhöhen. Der Einfluß des adsorbierten Wassers läßt sich in apolaren Flüssigkeiten durch Zugabe von Verbindungen, die neben einer apolaren Gruppe auch eine polare enthalten, vermindern bzw. vollkommen aufheben. Dieser Effekt ist mit der orientierten Adsorption im Zusammenhang.

4. Die Temperaturabhängigkeit des Sedimentvolumens von feuchtem Quarzpulver in apolaren Flüssigkeiten zeigt eine Hysterese in dem Sinne, daß das einer gleichen Temperatur entsprechende Sedimentvolumen je nachdem, ob die Untersuchungstemperatur durch Erwärmen oder durch Abkühlen eingestellt wird, verschieden ist. Beim vollkommen getrockneten Quarz ist keine Hysterese zu beobachten.

5. Die angeführten Untersuchungen ergeben zugleich auch auf die Temperaturabhängigkeit der Haftfähigkeit eine Auskunft. Die Haftfähigkeit der Quarzteilchen in polaren Flüssigkeiten ist von der Temperatur weitgehend unabhängig, in apolaren Flüssigkeiten nimmt sie mit zunehmender Temperatur ab.

Literatur

- 1) Atterberg, H., Landw. Vers. Stat. **69**, 133 (1908).
- 2) Ostwald, Wo. und W. Haller, Kolloidchem. Beih. **29**, 354 (1929).
- 3) Buzágh, A., Kolloidchem. Beih. **32**, 114 (1930); Kolloid-Z. **79**, 156 (1937).
- 4) Freundlich, H. und A. D. Jones, J. phys. Chem. **40**, 1217 (1936).
- 5) Bloomquist und Shutt, Ind. Eng. Chem. **12**, 827 (1940).
- 6) Gallay und Puddington, Can. J. Research **2**, 1 B, 171 (1943).
- 7) Kruyt und Selms, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **62**, 407 (1943).
- 8) Mack, Ind. Eng. Chem. **27**, 1500 (1935).
- 9) Wolf, K. L. und R. Wolff, Kolloid-Z. **138**, 108 (1954).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Lóránd Universität Budapest (Ungarn)

Die Temperaturabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose. VI.

Von Z. László

(Eingegangen am 25. November 1954)

Nachfolgend wurde die Abhängigkeit der Wechselstromelektroosmose von der Temperatur untersucht, um hierdurch neuere experimentelle Anhaltspunkte für die Deutung dieser Erscheinung zu erhalten.

Experimenteller Teil

a) Das Versuchsgefäß — in Übereinstimmung mit früheren Versuchen (1) — war ein U-förmiges Glasgefäß, in dessen unterem Teil als Diaphragma ein Jenaer Glasfilter „G3“ bzw. „G4“ eingeschmolzen war. In die Schenkel des Gefäßes ragten Blattelektroden aus Platin. Nach Beschickung der beiden Schenkel mit verschiedenen Flüssigkeiten haben wir die zufolge der angelegten Wechselspannung von einigen Tausend Volt auftretende Niveauverschiebung bei Zimmertemperatur (ca. 25° C) bzw. bei der Temperatur einer Kohlensäureschnee-Alkoholmischung (ca. -78° C) beobachtet. Im letzteren Falle befand sich das

Meßgefäß in der Kältemischung. Die Versuchsergebnisse sind in der Tab. 1 zusammengestellt. In dieser Tabelle haben wir die Nummer der in Folge der angelegten Spannung sich emporhebenden Flüssigkeit vorangeschrieben. Keine Angabe bedeutet, daß man selbst nach mehrstündiger Beobachtung keine Niveauveränderung feststellen konnte, während in den übrigen Fällen sich der Niveauunterschied einige Minuten nach Einschaltung der Spannung bemerkbar machte. Die spezifischen Widerstände der verwendeten Flüssigkeiten in $M\Omega\text{ cm}$ sind in der Tab. 2. angegeben.

Tabelle 2

Flüssigkeit	Spezifischer Widerstand in $M\Omega\text{ cm}$	
	bei $t = 20^\circ\text{ C}$	bei $t = -78^\circ\text{ C}$
Azeton	1,3	3,2
Methylalkohol	0,2	0,7
Aethylalkohol	0,5	8
Isobutylalkohol	0,8	>10

Tabelle 1

Infolge der Wechselspannung steigt die der vorangeschriebenen Nummer entsprechende Flüssigkeit

Flüssigkeitspaar		Diaphragma „G3“		Diaphragma „G4“	
No 1	No 2	$t = 20^\circ\text{ C}$	$t = -78^\circ\text{ C}$	$t = 20^\circ\text{ C}$	$t = -78^\circ\text{ C}$
Methylalkohol	Azeton	1—2	2—1	1—2	1—2
Aethylalkohol	Azeton	1—2	1—2	1—2	—
Isobutylalkohol	Azeton	1—2	1—2	1—2	1—2
Aethylalkohol	Methylalkohol	1—2	1—2	2—1	—
Isobutylalkohol	Methylalkohol	1—2	1—2	1—2	1—2
Isobutylalkohol	Aethylalkohol	1—2	1—2	1—2	—

- b) An der einen Seite des Diaphragmas befand sich eine Kaliumjodidlösung, an der anderen Seite das Lösungsmittel des Kaliumjodids. Die Konzentration des Kaliumjodids war in den einzelnen Lösungen ungefähr 0,002 gr/100 cm³ Lösungsmittel. Die bei diesen Versuchen an die Elektroden gelegte Spannung war verhältnismäßig klein, ungefähr 2000 Volt, damit selbst bei der erhöhten Leitfähigkeit, die durch Zugabe von Kaliumjodid entstand, keine nennenswerte Erwärmung auftreten kann. Hierdurch wurde sichergestellt, daß die Flüssigkeitstemperatur in der Nähe der Kühlmitteltemperatur blieb. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.
- c) Die Versuche wurden im Falle Lösung-Lösungsmittel auch so durchgeführt, daß die Temperatur der Flüssigkeiten einmal 0° C, andernmals + 55° C war. Gleichzeitig wurde an die Elektroden eine Wechselspannung von 1500 Volt gelegt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 angeführt.

Die Frage, ob bei Benutzung des Diaphragmas „G3“ im Falle der höheren Temperatur das Steigen der Kaliumjodid-Methylalkohollösung bzw. der Kaliumjodid-Aethylalkohollösung eine unmittelbare Folge der Temperatur oder eine Folge der größeren Ionenkonzentration ist, die infolge der Temperaturerhöhung entsteht, kann folgendermaßen entschieden werden. Man bestimmt zuerst die durch das Meßgefäß fließende Stromstärke bei den angegebenen Temperaturen, danach erhöht man bei 0° C die Konzentration des Kaliumjodids solange, bis die durchfließende Stromstärke größer wird als bei + 55° C. Es konnte festgestellt werden, daß bei Einwirkung des Wechselfeldes sich auch in diesem Falle das Lösungsmittel emporhob.

Wenn die Versuche a), b) und c) mit Gleichspannung angestellt wurden, so konnte, abgesehen von Unterschieden in den Strömungsgeschwindigkeiten — die hauptsächlich durch die Viskositätsunterschiede verursacht wurden —, zwischen den bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuchen kein Unterschied festgestellt werden. Diese Versuche zeigten nämlich, daß bei Anlegen einer Gleichspannung unabhängig von der Temperatur stets die die negative Elektrode umgebende Flüssigkeit steigt.

Diskussion der Prüfergebnisse

Frühere Versuche (1) zeigten, daß man aus der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten nicht vorhersagen kann, welche

von zwei Flüssigkeiten im Wechselfeld überströmen wird. Selbst zusätzliche Kenntnis der Leitfähigkeit reicht hierzu nicht aus. Es ist also nicht ohne weiteres möglich, die Erscheinung der Elektroosmose im Wechselfeld auf ponderomotorische Kräfte zurückzuführen. Die Versuche zeigten ferner, daß der Einfluß der Ionen ziemlich bedeutend ist. So kann z. B. im Falle von Lösung und Lösungsmittel als Regel gelten, daß bei Zimmertemperatur und bei weitporigen Diaphragmen (Jenaer Glasfilter „G1“ und „G2“) unter Einwirkung des Wechselfeldes stets die Lösung in das Lösungsmittel strömt, wogegen bei einer Diaphragme mit engen Poren (Jenaer Glasfilter „G4“) die Strömungsrichtung entgegengesetzt ist. Werden Diaphragmen mittlerer Porenweite verwendet (Fritte „G3“) so treten auch die Eigenschaften des Lösungsmittels in Vordergrund (Tabelle 3). Den Grund hierfür haben wir in der Struktur der Flüssigkeiten gesucht.

Vorliegende Versuche (b) zeigen nun, daß die Tendenz der Lösungen zum Überströmen im Wechselfeld mit abnehmender Temperatur größer wird, unabhängig von der Porenweite der angewandten Diaphragmen.

Beim Versuch mit Diaphragma „G3“ und Azeton als Lösungsmittel, weiterhin beim Versuch mit Diaphragma „G4“ und Methyl- bzw. Aethylalkohol als Lösungsmittel strömte bei – 78° C infolge der Wechselspannung die Lösung durch das Diaphragma, im Gegensatz zu den bei Zimmertemperatur erhaltenen Resultaten. Dagegen stieg bei Diaphragma „G4“ — Aze-

Tabelle 3

Infolge der Wechselspannung steigt die der vorangeschriebenen Nummer entsprechende Flüssigkeit

Flüssigkeitspaar		Diaphragma „G3“		Diaphragma „G4“	
No 1	No 2	t = 20° C	t = – 78° C	t = 20° C	t = – 78° C
KJ+Azeton	Azeton	1–2	2–1	1–2	1–2
KJ+Methylalkohol	Methylalkohol	2–1	2–1	1–2	2–1
KJ+Aethylalkohol	Aethylalkohol	2–1	2–1	1–2	2–1

Tabelle 4

Infolge der Wechselspannung steigt die der vorangeschriebenen Nummer entsprechende Flüssigkeit

Flüssigkeitspaar		Diaphragma „G3“		Diaphragma „G4“	
No 1	No 2	t = 0° C	t = + 55° C	t = 0° C	t = + 55° C
KJ+Azeton	-Azeton	1–2	1–2	1–2	2–1
KJ+Methylalkohol	Methylalkohol	2–1	1–2	1–2	2–1
KJ+Aethylalkohol	Aethylalkohol	2–1	1–2	1–2	2–1

ton als Lösungsmittel — bei -78°C die Lösung empor. Diese Beobachtung steht mit dem Diaphragma „G3“ erhaltenen Beobachtungen im Einklang, da die Lösung auch bei Zimmertemperatur eine größere Neigung zum Steigen aufweist, falls Azeton Lösungsmittel war.

Mit abnehmender Temperatur steigen die DK-Werte der in Frage kommenden Flüssigkeiten so, daß eine nach Größe der DK erstellte Reihenfolge bei allen Temperaturen unverändert bleibt (2). Demgemäß muß die Änderung der DK als Grund für das verschiedene Benehmen des Methylalkohol-Azeton-Paares in Versuch a) wegfallen. Im Einklang mit Obenstehendem liegt laut Tabelle 2 die Ursache hierfür in der Änderung der Leitfähigkeiten.

Die unter dem Punkt c) angeführten Beobachtungen stützen diese Deutung der Versuche, da bei Wechselstrom-elektroosmose im Falle Lösung — Lösungsmittel mit Temperaturerhöhung die Strömung des Lösungsmittels in die Lösung zunimmt. Die ausgeführten Versuche beweisen, daß für die Änderung der Strömungsrichtung weder die durch Temperaturerhöhung vergrößerte Ionenkonzentration, noch die temperaturabhängige Ionenadsorption — eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit des Filters würde sich bei der Gleichstromelektroosmose lebhaft bemerkbar machen — verantwortlich ist.

Wir haben früher gezeigt (3), daß bei Wechselstromelektroosmose mit einem Lochdiaphragma die die größere Leitfähigkeit besitzende Flüssigkeit überströmt. Auch bei diesem Diaphragma war der

elektroosmotische Druck dem Quadrat der Feldstärke proportional, doch ist dieser quadratische Zusammenhang allein die Folge des zum Versuch angewandten Lochdiaphragmas. (Bei der Gleichstrom-elektroosmose ist dieser Zusammenhang infolge der Lochdiaphragmenabmessung ebenfalls quadratisch). Im Wechselfeld strömt im Falle des Diaphragmas „G 3“ bei den Flüssigkeitspaaren der Tabelle 3 bei Zimmertemperatur ebenfalls die Lösung zu dem Lösungsmittel hinüber. Der quadratische Zusammenhang, den wir zwischen osmotischem Druck und Feldstärke erhalten haben, ist aber hier eine Gesetzmäßigkeit der Wechselstromelektroosmose und nicht die Folge der Diaphragmendimension. (Bei Gleichstromelektroosmose bleibt der Zusammenhang zwischen Feldstärke und osmotischem Druck bei allen Spannungen linear selbst bei den hohen Spannungen, bei welchen die Wechselstromelektroosmose durchgeführt wurde). Das Überströmen der Lösung im Falle des Diaphragmas „G3“ wird also durch andere Faktoren herbeigerufen als in dem Fall eines Loch-Diaphragmas. Die Strömung von Lösung zum Lösungsmittel für das Diaphragma „G 3“ gehört daher zu einer Erscheinungsgruppe, die wir „Wechselstromelektroosmose bei feineren Filtern“ nennen wollen.

Zusammenfassung

Wir haben bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose im Falle Lösung-Lösungsmittel festgestellt, daß bei niedrigerer Temperatur die Lösung eine Neigung zum Überströmen zum Lösungsmittel aufweist, bei höherer Temperatur ist das Emporsteigen der Lösung wahrscheinlicher. Die Ursache dieser Wirkung ist offenbar nicht eine Folge der Temperaturänderung, sondern der Änderung der thermischen Bewegung der Ionen, sowie der Änderung der Assoziation der Flüssigkeiten und der Solvation der Ionen.

Literatur

- 1) László, Z., Kolloid-Z. **121**, 157 (1951); **128**, 100 (1952); **131**, 18 (1953); **137**, 34 (1954).
- 2) Washburn, E. W., International Critical Tables. Published for the National Research Council. (New York and London 1929). Band VI. Seite 82–89.
- 3) László, Z., Kolloid-Z. **131**, 18 (1953).

From the Laboratory of the Gestetner Ltd., Tottenham, London (England)

The Influence of Internal Phase Viscosity on the Viscosity of Concentrated Water-in-Oil Emulsions

Studies in Water-in-Oil Emulsions, Part 5

By P. Sherman

With 1 figure

(Eingegangen am 29. Oktober 1954)

Introduction

One of the basic assumptions governing the formulation of Einstein's equation (1) for the viscosity of dilute colloidal dispersions is that the suspended particles behave as rigid entities. The validity of this expression is limited to very low concentra-

tions, and to account for the deviations observed with increasing disperse phase volume additional factors had to be introduced as outlined in Part 4 of this series (2). Emulsions are colloidal dispersions with a liquid internal phase, and thus development of equations defining their viscosity is a

task of far greater complexity. Examination of the literature suggests two possible lines of approach.

The first, originating with an equation developed from theoretical hydrodynamics by Taylor (3) for a suspension of small droplets of one liquid in another, assumes that the dispersed globules will be maintained approximately spherical by interfacial tension forces. It is also claimed that any film which may exist between the two phases merely transmits tangential stress from one fluid to another. For dilute emulsions Taylor calculated the relationship

$$\eta = \eta_o \left[1 + 2.5 \varphi \left(\frac{\eta_i + 2/5 \eta_o}{\eta_i + \eta_o} \right) \right]$$

where η , η_i , and η_o , represent the viscosities of the emulsion, internal phase, and external phase respectively, and φ is volume concentration internal phase. If η_i is infinite i. e. the dispersed particles are solid, the formula reduces to the Einstein equation.

The factor $\left(\frac{\eta_i + 2/5 \eta_o}{\eta_i + \eta_o} \right)$ is comparable to the $\left(\frac{\eta_i + 2/3 \eta_o}{\eta_i + \eta_o} \right)$ by which Stoke's expression for resistance of a solid sphere to a viscous fluid must be multiplied. In this instance it accounts for the internal currents in a liquid drop falling through another liquid. Leviton and Leighton (4) investigated the viscosity of emulsions consisting of milk fat suspended in various skim milk media and introduced a power series of φ , in accordance with a suggestion of Smoluchowski (5) that $\varphi^{5/3}$ approximates closely to the next term if Einstein's equation is extended so as to apply to more concentrated suspensions.

$$\ln \frac{\eta}{\eta_o} = 2.5 \left(\frac{\eta_i + 2/5 \eta_o}{\eta_i + \eta_o} \right) (\varphi + \varphi^{5/3} + \varphi^{11/3})$$

The term $\varphi^{11/3}$ has no theoretical significance and was included to accord closer agreement between calculated and theoretical values. This relationship was examined up to a volume concentration of 0.4 approximately. Oldroyd (6) extended Taylor's equation to determine 'the kind of macroscopic elastic properties to be expected of an emulsion as a consequence of the interfacial tension'. The slip at the interface due to the presence of a film of emulsifying agent was also calculated. In all the above equations the viscosity of the internal phase droplets is regarded as a contributory factor to emulsion viscosity.

The alternative view maintains that the dispersate globules are to be regarded as solid spheres and the emulsion viscosity is governed by factors similar to those encountered in solid suspensions. Consequently, internal phase viscosity will be of no consequence. Bond and Newton (6) showed that spherical drops surrounded by a more viscous liquid will behave as rigid spheres provided their radius is less than a certain critical value, the latter being controlled by the interfacial tension and difference in densities of the two phases. Richardson (7) and Broughton and Squires (8), inferred from this that the droplets in emulsions are small enough to be regarded as solid particles. The latter workers also emphasised the importance of the nature of the internal phase, rather than its viscosity, and its relationship to the emulsifying agent. Hatschek (9) related η to η_o and φ for emulsions of not less than 50 % volume concentration disperse phase. This equation was later modified by Sibree (10) with the introduction of a volume factor h to allow for the increased dimensions of the droplets due to the presence of an hydrated layer of emulsifying agent at the interface. Sibree observed that oil-in-water emulsions incorporating paraffin oils of widely differing viscosities as internal phase showed viscosities of the same order. Toms (11) working with oil-in-water emulsions stabilised by monovalent soaps found no correlation of η with η_i , and suggested that the internal phase exerts its influence as result of interaction with the interfacial film around the globules. Eilers (12), studying asphalt-in-water emulsions, obtained a relationship similar to that of Bredée and de Booy (13) for polymer dispersions. Latex emulsion investigations by Maron and Madow (14) resulted in a viscosity relationship similar to that of Mooney (15) for concentrated suspensions of rigid spherical particles in which a factor had been introduced to account for the space-crowding effect of the spheres on each other.

The data reported in the literature hitherto on the influence of the internal phase on emulsion viscosity is derived from researches with oil-in-water emulsions of comparatively low viscosity. The work described herein was pursued with water-in-oil emulsions of high volume concentration disperse phase, prepared with non-ionic emulsifying agents.

Experimental

η_i was varied by adopting one of the two following alternatives:

- The addition of different alcoholic derivatives to the aqueous phase, viz. propylene glycol, sorbitol syrup (70 %), glycerine, or triethylene glycol. (Experiment series 1 and 2.)
- Variation of the quantity of glycerine present in the aqueous phase from 0–80 %. (Experiment series 3.)

The composition of the oil phase, and the volume ratio of the two phases, were maintained constant in each series of experiments. In the latter instance due allowance was made for variation in the density of the aqueous phase accompanying modification of η_i .

Determination of η_i and η_o were carried out with an Ostwald type viscosimeter calibrated at the National Physical Laboratory, Teddington. Emulsion mobilities were measured using the variable pressure capillary plastometer described elsewhere (16). From the linear portion of the shear-stress curves the reciprocal mobilities were calculated and adopted as the closest approximation to η . The shear behaviour with varying stress of some of the emulsions is shown in Fig. 1.

The emulsions were prepared at room temperature by slow addition of the aqueous solution to the oil

phase with vigorous stirring, and finally passing twice through a hand operated pentacreme homogeniser.

The percentage composition of the two phases in each series of experiments is given below.

	Series 1	Series 2	Series 3
<i>Oil Phase:</i>			
Mineral oil ($\eta_{21}^0 = 0.136$ poises)	23.10	26.50	23.10
Blown Rape oil ($\eta_{21}^0 = 104.4$ poises)	2.15	0.55	
Glyceryl Monoricinoleate			2.15
Soya Lecithin	0.70	2.55	0.70
<i>Aqueous Phase:</i>			
Propylene Glycol, or Glycerine, or Triethylene Glycol, or 70% Sorbitol Syrup	6.60	25.30	
Distilled water	67.45	45.40	74.05–14.80
Glycerine (Pale straw grade)			0–59.25

Viscometric data for these emulsions is given in Tables 1 and 2. In experiment series 3, emulsions were examined over a wide range of η_i , covering values only one twenty-fifth the magnitude of η_o to values exceeding the latter.

The emulsions containing carbon black were prepared with the aid of a 'Homozenta' homogeniser (E. Zehnder, Zürich). Compositions were identical with those indicated under series 1 and 2 headings, with the further addition of two parts carbon black (surface area 184 sq. m. per gm., average particle diameter 16.6 millimicrons) per 100 parts of emulsion by weight. Homogenisation was carried out at No. 1

Table 1

All determinations carried out at $25.0^\circ \pm 0.1^\circ$ C. Viscosities expressed in poises

Series 1		$\varphi = 0.712$					
Additive to aqueous phase		Internal phase		Emulsion η	φ 'yield value'	φ calculated	Volume factor h
		η_i	density				
Glycerine		0.0116	1.0231	0.2105	3.17	2.220	0.814
Propylene Glycol		0.0123	1.0087	0.2105	3.16	2.321	0.813
Sorbitol		0.0111	1.0243	0.2105	3.16	2.450	0.813
Series 2		$\varphi = 0.661$					
Glycerine		0.0275	1.0927	0.1437	2.10	1.615	0.808
Propylene Glycol		0.0323	1.0337	0.1437	2.17	1.514	0.805
Sorbitol		0.0200	1.0941	0.1437	2.18	1.640	0.815
Triethylene Glycol		0.0371	1.0634	0.1437	2.20	1.413	0.817

Table 2

All determinations carried out at 20.5° C $\pm 0.1^\circ$ C. Viscosities expressed in poises

Series 3		$\varphi = 0.717$					
% Glycerine in aqueous phase		Internal phase		Emulsion η	φ 'yield value'	φ calculated	Volume factor h
		η_i	density				
0		0.0114	1.0031	0.2475	3.10	2.623	0.776
6.5		0.0140	1.0215	0.2475	3.10	2.523	0.776
13.0		0.0170	1.0427	0.2475	3.16	2.432	0.783
19.5		0.0232	1.0640	0.2475	3.10	2.450	0.776
25.0		0.0295	1.0832	0.2475	3.14	2.623	0.783
70.0		0.2167	1.1802	0.2475	3.06	2.926	0.777
80.0		0.5588	1.2085	0.2475	3.0	2.600	0.773

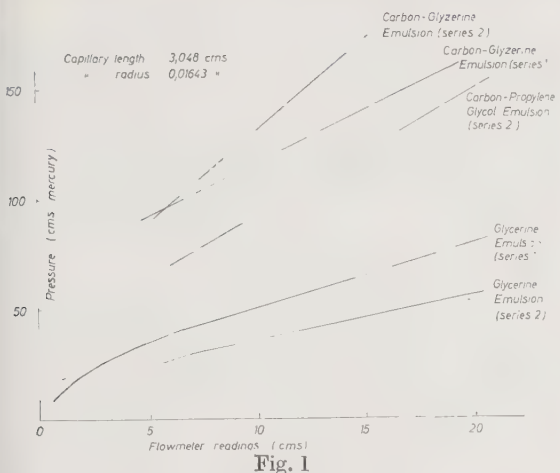


Fig. 1

setting of the indicator dial (Table 3a). The specific absorptions were determined by centrifuging carbon black with the appropriate aqueous phase at 6,000 r.p.m. for half an hour (17). Results of these tests are given in Table 3b.

Particle size analysis of all the emulsions prepared indicated very homogeneous products with the dispersed globules ranging from 2 to 3 μ . It was noticed that at 70%, or more, glycerine in the aqueous phase emulsification proceeded very smoothly and almost spontaneously.

Results and Discussion

The data in Tables 1 and 2 indicate that the viscosity of the internal phase is not a factor controlling emulsion viscosity. Irrespective of its magnitude, and whether or

Table 3 (a)
Plastometric data on emulsions containing carbon black
All determinations carried out at 25.0° C $\pm$ 0.1° C.
Viscosities expressed in poises

Additive to aqueous phase	η	Yield value
Series 1 formula:		
Propylene glycol	8.6	6,651
Glycerine	8.2	7,053
Sorbitol	9.4	7,073
Series 2 formula:		
Propylene glycol	6.0	3,632
Glycerine	8.9	5,449
Sorbitol	10.6	6,659

Table 3 (b)
Carbon black specific absorptions

Additive to aqueous phase	Specific absorption (ml./gm.)
Series 1 formula:	
Propylene glycol	2.52
Glycerine	2.34
Sorbitol	2.43
Series 2 formula:	
Propylene glycol	2.46
Glycerine	2.84
Sorbitol	2.85
Distilled water	2.95

not it exceeds η_0 , η_i has no significant influence. The nature of the aqueous phase and its inter-relationship to the other components, is of great importance, however, and will be discussed in detail elsewhere.

Dissolving different alcoholic derivatives in the aqueous phase produces comparatively small variation in η_i , even when they constitute 25 % (wt./wt.) of the solution (Table 1): similarly, 0–25 % glycerine effects little change, and in both cases η_i is only a mere fraction of η_0 . It is necessary, therefore, to use much higher concentrations of additive to obtain pronounced differences. This is of importance when examining the applicability of viscosity equations of the Leviton and Leighton type. As illustrated in Table 4, $\frac{\eta_i + 2/5 \eta_0}{\eta_i + \eta_0}$

alters but slightly as the glycerine content of the aqueous phase is increased from 0–25 %, and produces a correspondingly insignificant change in the calculated value of $\ln \eta / \eta_0$. Raising the glycerine concentration from 70–80 %, however, results in η_i approaching and then exceeding η_0 . Consequently the factor $\frac{\eta_i + 2/5 \eta_0}{\eta_i + \eta_0}$ increases rapidly and $\ln \eta / \eta_0$ calculated becomes greater than the experimentally found values. Thus the equation does not hold for the emulsions examined.

The addition of finely divided carbon black to the emulsions as a further stabilising agent results in a pronounced increase in the viscosity and yield value of comparable formulations. (Table 3a.)

Series 1 carbon emulsion formulations show no appreciable divergence in their rheological constants: this is not the case with series 2, the propylene glycol emulsion in particular exhibiting an appreciably lower viscosity and yield value, in spite of the fact that the aqueous phase containing propylene glycol shows a η_i higher than that incorporating either glycerine or sorbitol. The explanation is probably to be found in the specific absorption data of Table 3(b). Series 1 formulations contain too low a con-

Table 4

% concentration glycerine in the aqueous phase	$\frac{\eta_i + 2/5 \eta_0}{\eta_i + \eta_0}$	$\ln \cdot \eta / \eta_0$ found by experiment	$\ln \cdot \eta / \eta_0$ calculated from data
0	0.426	2.53	1.69
13.0	0.439	2.54	1.74
25.0	0.464	2.54	1.84
70.0	0.679	2.51	2.69
80.0	0.816	2.50	3.24

centration of the polyhydric alcohols in the aqueous phase for the carbon absorptions to differ appreciably, but in series 2 the effect of increasing the concentration four-fold is observed, the propylene glycol absorption constant now being greatly reduced as compared with the two remaining alternative additives. Specific absorption data gives an indication of the 'wettability' of solids by liquids against which they are tested, and as first suggested by Hildebrand (18) fine powders act as emulsion stabilisers through their ability to be wetted by both phases, the continuous medium being the one that is preferentially wetted, i. e. the contact angle at the oil-water interface is slightly greater than 90° . In this instance only the aqueous phase absorption results need be considered as the oil phase composition is constant within each of the two series of emulsions investigated. Thus, the low propylene glycol absorption figure in series 2 indicates a disturbance of the interfacial configurational equilibrium of the carbon with displacement towards the oil phase, resulting in its contributing a lesser increment to the viscosity and yield value than is found for the sorbitol and glycerine emulsions.

These observations illustrate how the chemical nature of the internal phase may influence the viscosity of the emulsion through its influence on the interfacial properties of one of the stabilising agents.

Taylor (19) investigating liquid suspensions examined the deformation of the suspended droplets brought about by distortion of the continuous medium, and showed that it was related to the ratio of the viscosities of the two phases. As η_i/η_o increased, the force required to burst the drops decreased. Viscosity studies in emulsions involve the examination of the transmission of different types of stresses, but similar principles will hold. In this latter case a new factor, the interfacial film, is introduced, and this must involve some modification in shear behaviour of the dispersed liquid as there can no longer be any direct transmission of the viscous drag from the outer to the inner phase. Schulman and Cockbain (20) attribute the stability of oil-in-water emulsions to the presence of an electrically charged liquid condensed film at the interface, whilst in the case of water-in-oil emulsions a solid condensed film with strong lateral adhesion between the molecules provides an obstacle

to coalescence. Since the mechanical rigidity of the interfacial barrier is far greater in the latter case it is to be expected that this will result in a greater reduction of any transmitted effect on the application of shear, and that there will be less likelihood of globular deformation. In addition, the ratio η_i/η_o will be of less importance than in the case of oil-in-water emulsions, where the film between the disperse and continuous liquid phases is liquid itself and thus unable to prevent at least temporary globular deformation. The results of Table 2 confirm that the η_i/η_o ratio does not influence the viscosity of water-in-oil emulsions. Owing to the interfacial rigidity the disperse particles in these systems can be regarded as solid spheres, especially when present in high concentration, for the globules will now be tightly packed together with the possibility of forming aggregates. Any effect specifically due to the closeness of packing should be common to all the samples examined, irrespective of their glycerine content, as they are all of the same volume concentration disperse phase.

Of the many viscosity equations applied to the results only the modified forms of those due to Hatschek and Richardson have been found to satisfy the data. This has also been experienced with previous investigations (16). Whilst the calculated constants are similar within each series of experiments, they vary from series to series. The derived volume factor ($'h'$) for Sibree's modification of the Hatschek equation are quoted in Tables 1 and 2.

Summary

The influence of the viscosity of the internal phase on the viscosity of concentrated water-in-oil emulsions has been investigated and found to be negligible. It is indicated that the *chemical nature* of the dispersed medium may be of importance, however, with particular reference to its relationship to the stabilising agent, and an example of this is given. In liquid suspensions the ratio of the viscosities of the two phases is of importance in the transmission of viscous effects from the continuous to the disperse medium. This is not found to be the case for the emulsions examined, and the significance of the rigid structure of the interfacial film in this respect is discussed.

Zusammenfassung:

Der Einfluß der Viskosität der inneren Phase auf die Viskosität von konzentriertem Wasser-in-Ölemulsion wurde untersucht. Er ist vernachlässigbar. Dagegen ist die chemische Struktur des dispergierten Mediums wichtig, besonders im Zusammenhang mit dem Stabilisator, wie ein Beispiel zeigt. Da in flüssigen Suspensionen das Verhältnis der Viskositäten der beiden Phasen für die Berechnung der Viskosität der Dispersion aus denen der beiden Medien eine Rolle spielen sollte und dies bei den

untersuchten Emulsionen nicht der Fall war, wird eine Wirkung von festen Grenzflächenfilmen für eine Erklärung diskutiert.

Acknowledgement

The author would like to thank the Board of Directors, Gestetner, Ltd., for permission to publish this paper.

References

- 1) Einstein, A., Ann. Physik., **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
- 2) Sherman, P., J. Colloid Sci., in the press.
- 3) Taylor, G. I., Proc. Roy. Soc., **A 138**, 41 (1932).
- 4) Leviton, A. and A. Leighton, J. Phys. Chem. **40**, 71 (1936).
- 5) Smoluchowski, M. von, Kolloid-Z. **18**, 190 (1916).
- 6) Oldroyd, J. G., Proc. Roy. Soc., **A 218**, 122 (1953).
- 7) Richardson, E. G., Kolloid-Z. **65**, 32 (1933).
- 8) Broughton, J. and Squires, L., J. Phys. Chem. **42**, 253 (1938).

- 9) Hatschek, E., Kolloid-Z. **8**, 34 (1911); **11**, 284 (1912); **12**, 238 (1913); Trans. Faraday Soc. **9**, 80 (1913).
- 10) Sibree, J. O., Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930); **27**, 161 (1931).
- 11) Toms, B. A., J. Chem. Soc. 542 (1941).
- 12) Eilers, H., Kolloid-Z. **97**, 313 (1941); **102**, 154, (1953); cf. de Bruijn, H., Rev. trav. chim. **61**, 863 (1942); Proc. First International Rheological Congress Holland, II 95 (1948).
- 13) Bredée, H. L. and de Booys, J., Kolloid-Z. **79**, 31 (1937).
- 14) Maron, S. H., B. P. Madow and I. M. Krieger, J. Colloid Sci. **6**, 584 (1951); S. H. Maron and B. P. Madow, *ibid.* **8**, 130 (1953).
- 15) Mooney, M., J. Colloid Sci. **6**, 162 (1951).
- 16) Sherman, P., J. Soc. Chem. Ind. **69**, Supplementary issue no. 2, s 70 (1950).
- 17) Mardles, E. W. J. and De Waele, A., J. Colloid Sci. **6**, 42 (1951).
- 18) Hildebrand, J. H., P. Finkle and H. D. Draper, J. Amer. Chem. Soc., **45**, 2780 (1923).
- 19) Taylor, G. I., Proc. Roy. Soc. **A 146**, 501 (1934).
- 20) Schulman, J. H. and Cockbain, E. G., Trans. Faraday Soc. **36**, 651 (1940).

Aus dem Kolloid-Laboratorium des Hygienischen Staatsinstitutes der Hansestadt Hamburg

Die Benetzbarkeit als Wesen der realen Kapillarität*)

Von K. Schulze

(Eingegangen am 19. November 1954)

L. Prandtl (1) hat sich bemüht, für das „Wesen der Oberflächenspannung“ erneut eine „echte Spannung von der Art derjenigen einer echten Haut“ nachzuweisen, so daß im Gegensatz zu den „Lehrbüchern der Physik“ nach seiner Annahme die fragliche Kraft parallel und nicht senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche wirkt. — Beiden Theorien ist gemeinsam, daß sie wichtige Voraussetzungen der Kapillarität außer acht lassen.

Wie stets seit Laplace, so wird auch von Prandtl die Kapillarität allein auf Flüssigkeitsoberfläche und ihre Krümmung hin betrachtet, während die Kapillarwand nur als ein Hilfsmittel gilt und derart geformt verwendet wird, daß ihr Einfluß sich rechnerisch leicht ausdrücken bzw. eliminieren läßt. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß die Kapillarwand und ihre Benetzbarkeit für die reale Kapillarität nicht nur das Primäre, sondern mehr noch das Bestimmende sind. Hierzu genügen die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen nicht, wenn sie keinen ordnenden Einfluß auf das Flüssigkeitsinnere haben und es als „amorphen Molekelhaufen“ belassen.

Auch die von Prandtl an der kapillaren Flüssigkeitsoberfläche angenommene Statik kann nicht befriedigen; denn nur die Moleküle, welche die Festwand unmittelbar benetzend berühren, kann man als in einem statischen Zustand befindlich betrachten. Sonst ist dieser Zustand kaum realisierbar, weil der Meniskus nicht einfach eine halbkugelige Flüssigkeitsoberfläche, eine Art halber Seifenblase ist, sondern ein Gebilde, das in seiner Genese verwickelter ist, als die ihrem Wesen nach summarische Oberflächenspannung es zuläßt. Eine Aussage über den Meniskus ohne Bezugnahme auf das Wesen der Meniskusarme kann nicht voll bewertet werden; denn diese bringen durch ihre Formen-, Krümmungs- und Größenänderungen der kapillaren Flüssigkeitsoberflächen die so wichtige Dynamik zustande, der auch die Flüssigkeit des Meniskus unterworfen ist.

Als Rother (1884) vorschlug, statt der doch nie exakt zu verifizierenden kreiszylindrischen Kapillarröhren solche von elliptischem Querschnitt zu wählen, wies P. Quincke diesen Vorschlag u. a. deswegen zurück, weil es für Kapillaren mit ovalem Querschnitt, bei denen die Randlinie nicht in einer Ebene liegt, noch keine Theorie gäbe. Es wurde infolgedessen nicht gefunden, daß das kreiszylindrische Kapillar-

*) Die Redaktion stellt das vorliegende Manuskript zur Diskussion, obgleich sie sich nicht der Meinung des Autors anschließen kann.

röhrchen in mehrfacher Hinsicht ein Extrem darstellt, in dem der Meniskus nur die Minima, also nur den niedrigsten Stand der Steighöhen anzeigt und jede Abweichung von der Kreisform des Kapillarquerschnittes die Steighöhe vergrößert, ob man nun dem Vergleich gleiche Querschnittsumfänge oder -inhalte zugrunde legt. Vielmehr hat man auch dem realen Kapillargeschehen zugrundegelegt, daß das Abweichen von der kreiszylindrischen Form fehlerhaft ist bzw. durch die üblichen handlichen Formate der parallelen und im Winkel gestellten Platten genügend ergänzt wird, daß die Benetzbarkeit eine unwandelbare Eigenschaft, daß der Randwinkel konstant und seine „Hysterese“ ein „Dreckeffekt“ ist.

Young und Laplace haben ihren Hauptsatz von der Randwinkelkonstanz nur auf sehr wenige Randwinkelmessungen gegründet. Mit dieser zuerst von P. Quincke mit Verwunderung festgestellten Tatsache beschäftigte sich kürzlich Herstad (2), der gleichzeitig die Ungültigkeit dieses Hauptsatzes für seine Meßergebnisse mit Benzinen feststellte. — Ferner ist bekannt, daß selbst bei dem schwer benetzbaren Paraffin niemals ein größerer Randwinkel als 108° beobachtet worden ist, statt, wie zu erwarten wäre, nahe 180° .

Die Hysterese des Randwinkels

Vorschriftsgemäß ist bei der Messung der Oberflächenspannung das Kapillarrohr kurz vor der Ablesung über den zu erwartenden Meniskusstand zu tauchen, um das Stocken der Spontanbewegung kurz vor dem Erreichen der theoretischen Steighöhe zu überwinden und so eine einwandfreie Benetzung mit einem Randwinkel von möglichst 0° zu sichern. Dieses Vorbenetzen ist zwar in diesem Sinne praktisch richtig, jedoch für die Erkennung des Wesens der kapillaren Vorgänge ein Hindernis. Wenn das Ergebnis — wie es in der Agrikulturphysik gelegentlich der Fall ist — das Mehrfache der ganzen Steighöhe ausmachen würde, so hätte man sich wohl nicht zu dieser Vorschrift entschlossen, die nicht die Steighöhe, sondern die Wasser- bzw. die Flüssigkeitskapazität hervorbringt. Die Hysterese muß in ihren Ursachen erkannt und nicht durch Umgehung in den Hintergrund gedrängt werden; sie wird nicht dadurch erkannt, daß man sie durch den Randwinkel ersetzt und „Vorrück- und Rückzugswinkel“ unterscheidet.

Vor dieser Vorbenetzung greift man noch zu einer anderen praktischen Maßnahme: Man nimmt nämlich von vornherein „enge“ Kapillarröhrchen, doch weniger, um differenziertere Steighöhen zu erhalten, als vielmehr, weil Wasser in weiten Röhrchen unweigerlich einen erheblichen Randwinkel bildet, der nur unter Schwierigkeiten, wenn überhaupt, zu messen ist. Dieser Randwinkel ist in solchen weiten Röhren ein Ergebnis der abgeflachten Krümmung des Meniskus, die sich zwar in engeren Röhren zur Halbkugel hin stärker krümmt, jedoch niemals den erstrebten Nullwert erreichen kann. Notgedrungen bleibt deshalb offenbar nur der obige Ausweg des Vorbenetzens durch Übertauchen.

Die Konzentration der Kapillareinheiten

Während sich die Geometrie der kreiszylindrischen Kapillare mit ihrem Krümmungsradius erledigt, sieht man sich bei der Geometrie der realen Kapillarsysteme außerordentlichen Schwierigkeiten gegenüber. Die früher von Verf. hierfür aufgestellten Kapillarradikal-Systeme erlauben gewisse Beschreibungen, so daß eine Anzahl wichtiger Formen durch kurze Radikalformeln ausdrückbar sind und man sagen kann, welche Formen die Kapillarflüssigkeit in ihnen annehmen muß. Von den Grundformen seien hervorgehoben: Die kreiszylindrische Form = (E-)Kapillare, dann die rinnenförmige = (O-)Kapillare mit offenem Querschnitt und schließlich die prismatische Kapillare mit nicht-kreisförmigem, geschlossenem Querschnitt = (G-)Kapillare (8d).

Mit dem Begriff der Konzentration der Kapillareinheiten werden im folgenden die kapillaren Fähigkeiten der Festkörperwände ausgedrückt, wie sie sich aus dem Zusammenwirken von Krümmungssinn, Krümmungsgraden, Bogengraden der Krümmungen, von Abständen und Breiten ergeben.

Diese „Konz. K. E.“ ermöglicht — ohne auf die oft außerordentlich schwer und umständlich darstellbaren Einzelheiten einzugehen — eine zusammenfassende Aussage über den Verlauf eines Kapillarsystems sowie einen Vergleich mehrerer Systeme untereinander. Man kann mit Hilfe der Konz. K. E. kurz ausdrücken, welche Verhältnisse die Flüssigkeit oberhalb ihres Saumes erwarten.

Ferner ist die Benützung eines Quotienten geeignet, das Verhältnis zwischen

Kapillarwand und benetzender Kapillarflüssigkeit wiederzugeben. Bezeichnet O die Oberfläche der benetzten Kapillarwand und V das Volumen der zugehörigen Flüssigkeit, so ist der Kapillarquotient $Kq = \frac{O}{V}$. Man erhält unter Umständen sehr verschieden große Werte für Kq , je nachdem, ob man große oder kleine Bezirke der Festoberfläche betrachtet, so z. B. an rauen oder porösen Oberflächen oder noch stärker dispergierten Systemen. — Man kann den Kapillarquotienten auch auf die Kapillarflüssigkeit allein anwenden, wenn man unter O nicht den benetzten Bezirk der Festwand, sondern den benetzenden Bezirk der Flüssigkeitsoberfläche versteht; dadurch ergibt sich eine Aussage über den Dispersitätsgrad der Flüssigkeit; die Kapillarität kann dahin verstanden werden, daß sie darauf gerichtet ist, Flüssigkeit zu dispergieren.

Die Benetzbarkeit

Für die Steighöhenmethode wird stets und so auch bei Kohlrausch (3) „beste“ Benetzung gefordert und für „enge“ wie auch für „weitere, vollkommen benetzte Röhren“ als ohne weiteres möglich angenommen. Nach Freundlich's Beschreibung benetzt Wasser Glas „eben, weil es benetzt“. Das kann nur heißen: Da Wasser Glas benetzt, wird es selbstverständlich auch das Innere des reinen gläsernen Kapillarröhrchens benetzen. — Eine Abstufung der Benetzbarkeit zieht Freundlich nicht in Betracht; eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der Benetzbarkeit der Festoberfläche infolge Änderung des Krümmungsradius wird nicht von ihm erwähnt; deshalb ist es ihm späterhin auch erstaunlich, daß ein einzeln für sich schwer benetzbares Quarzkorn in Anhäufungen eine erhebliche spontane Benetzungsgeschwindigkeit und daher auch Benetzbarkeit aufweisen kann. — Da nun in Kapillarröhren, wie unten gezeigt werden wird, die Benetzbarkeit mit abnehmendem Krümmungsradius steigt, so können Kohlrausch's „weitere, vollkommen benetzte Röhren“ nicht so weit benetzbar gewesen sein, wie sie benetzt gewesen sind.

Gewöhnlich sucht man zur Bestimmung der Benetzbarkeit die Grenzen festzustellen, die der spontanen Ausbreitung gleicher Volumina (Tropfen) von Flüssigkeiten auf horizontalen planen Festoberflächen gesetzt sind; doch beobachtet man hierzu vornehmlich den entstehenden Rand-

winkel. Erst neuerdings hat man insbesondere bei vergleichender Betrachtung künstlich gerauhter, auch durchsichtiger Festoberflächen die verschiedenen weite Ausbreitung tatsächlich ausgemessen. Doch werden über die Beschaffenheit der Oberflächen nirgends gut definierte Angaben gemacht, wie man eigentlich auf Grund früherer Arbeiten erwarten dürfte.

Bei der Untersuchung der Benetzbarkeit von Pulvern oder Spinnfasern geht man in der Regel so vor, daß man diese auf eine plane Wasseroberfläche auflingt oder eintaucht. Damit kehrt man die Größenverhältnisse innerhalb der Methode grundlegend um, setzt an die Stelle der planen Festoberfläche die plane Flüssigkeitsoberfläche, den „größten Tropfen“, und an die Stelle des abgemessenen Tropfenvolumens ein Kapillarsystem, von dem die Größe des aufsteigenden Volumens bestimmt wird. Obwohl man sich hierbei offensichtlich auf das Gebiet der Steighöhenmethode der Oberflächenspannung begeben hat, ist diese Beziehung nirgends einer aufklärenden Betrachtung unterzogen worden: Von der Seite der Benetzbarkeit nimmt man die Kapillarität der Pulver und Fasern mit in Kauf, während die Kapillarröhrchen zwar im Sinne Freundlich's benetzbar sein sollen, doch die Größe der hierbei spontan benetzbaren Fläche völlig außer acht gelassen wird, weil nur die Oberflächenspannung interessiert.

Nun ist in (E -)Kapillarröhren die Größe der benetzten Wandfläche infolge der verschiedenen Steighöhe unabhängig vom Durchmesser, also in jedem Falle die gleiche, und zwar für Wasser rund 94 mm^2 . Das kapillare Flüssigkeitsvolumen bedeckt also z. B. bei $r_1 = 0,1 \text{ mm}$ mit $0,047 \text{ mm}^3$ eine gleich große Wandfläche wie das doppelt so große Flüssigkeitsvolumen der Kapillare von $r_2 = 0,2 \text{ mm}$ mit $0,094 \text{ mm}^3$. Damit ist die spontane Benetzung durch das kleinere Volumen doppelt so groß wie die durch das größere; also ist die Benetzbarkeit in der engeren Kapillare doppelt so groß wie in der weiteren.

Wenn O die Größe der benetzten Oberfläche einer senkrecht stehenden, kreiszylindrischen gläsernen Kapillare und V das zugehörige Volumen der Kapillarflüssigkeit ist, so wird die Benetzbarkeit durch den Kapillarquotienten $\frac{O}{V} = B$ dargestellt. Da $O = 2 r \pi h$ und $V = r^2 \pi h$

ist, so ist $\frac{O}{V} = \frac{2}{r}$. In der beifolgenden Tabelle ist unter den — abgerundeten — Kapillarwerten die Skala der zugehörigen Benetzbarkeit für Wasser aufgeführt:

Durchmesser	$2r =$	0,2	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0	mm
Krümmung	$\frac{1}{r} =$	10	8	4	2,0	1	0,5	mm ⁻¹
Steighöhe	$h =$	150	120	60	30	15	7,5	mm
Oberfläche	$O =$	94	94	94	94	94	94	mm ²
Volumen	$V =$	4,6	6	12	24	48	96	mm ³
Benetzbarkeit	$B =$	20	16	8	4	2	1	mm ⁻¹

Man erkennt, daß die Benetzbarkeit mit der Krümmung der Kapillarwand, also mit der Konzentration der Kapillareinheiten steigt und fällt; man erhält — ohne Randwinkelangaben — einen zahlenmäßigen Vergleich von verschiedenen Graden der Benetzbarkeit von Glas durch Wasser.

Auch die Steighöhe erweist sich als ein Maß der Benetzbarkeit. — Übertaucht man, so erhält man die Benetzbarkeit, wie sie für die Wasserkapazität gültig ist; daher ergibt der durch Übertauchen erzielte Wasserstand in bezug auf die Steighöhe eine Benetzung, doch keine Benetzbarkeit; denn diese muß sich spontan einstellen, wie sie auch auf das engste mit den Bedingungen der Methode verbunden ist.

Mit organischen Flüssigkeiten erhält man die gleichen Kapillarquotienten wie für Wasser, was an sich selbstverständlich ist, da in diesen spezifische Unterschiede wie in der Steighöhe nicht enthalten sind. Man könnte sagen, daß der Raum in der (*E*-) Kapillare einfach nicht mehr Flüssigkeit fassen kann als die Vollauffüllung und mit Ausnahme des Meniskus auch nicht weniger, doch liegt das in der Einseitigkeit der kreiszylindrischen Form. Geht man zu (*O*-) und (*G*-) Kapillaren über, so eröffnet sich dem Verhältnis von $O:V$ ein außerordentlich großer Spielraum. Zwar ist es meistens sehr schwer, die beiden Größen, insbesondere V , zu messen, doch ist es sicher, daß V stets unter dem V -Werte der entsprechenden (*E*-) Kapillare liegen muß, woraus sich ein größeres B ergibt.

Es kann angenommen werden, daß an der zylindrischen Innenwandung der (*E*-) Kapillaren die Benetzbarkeit in gleicher Höhe ringsum gleich groß ist; doch folgt aus ihrer Abhängigkeit vom Krümmungsgrade, daß sie an der Innenwandung von

Kapillaren unrunder Querschnittes (s. o. Rother), also z. B. prismatischen (*G*-) Kapillaren, verschieden groß ist, und zwar so verschieden groß, wie es die Wandkrümmungen und damit die Randhöhen

der Meniskusarme und des Restmeniskus angeben, wie es also am Verlauf der Flüssigkeitsrandlinie direkt abzulesen ist. Setzt man hier den Kapillarquotienten an, so ist für seinen Wert im Gegensatz zum Vollaufstieg der (*E*-) Kapillare der Bezirk und seine Ausdehnung mitbestimmend. — Wenn die Krümmung einen so beherrschenden Einfluß auf die kapillare Flüssigkeit hat, so muß die Benetzbarkeit wesentlich tiefgreifender sein, als die fiktive Oberflächenspannung es zuläßt.

Während in der (*E*-) Kapillare die Flüssigkeit bis an den Meniskus den Querschnitt voll erfüllt, es also unwesentlich ist, auf welchen Bezirk man $\frac{O}{V}$ ansetzt,

zeigt der Meniskus selbst, daß in ihm der Wert des Quotienten bis zum Flüssigkeitsrand schnell ansteigt, weil V abnimmt. Dieser Anstieg findet sich in veränderter und verstärkter Form in den Meniskusarmen wieder. Aus der Erkenntnis heraus, daß in (*G*-) Kapillaren die Steighöhe stets größer ist als in (*E*-) Kapillaren, wenn man gleichen Querschnittsinhalt dem Vergleich zugrunde legt, ergibt sich, daß dabei der Querschnittsumfang, also auch O , in ersterer größer ist. Zwar nimmt im ganzen gesehen auch V zu, doch da die Flüssigkeit zu einem mehr oder weniger großen Teil aus Meniskusarmen besteht, also den Querschnitt nicht voll erfüllt, so bleibt V gegenüber O im Wert zurück, d. h. die Benetzbarkeit nimmt zu, und die Werte für B liegen — wie schon oben gesagt — über denen der (*E*-) Kapillare.

Mit P. Ehrenberg hat Verf. (1915) in dieser Zeitschrift die Umwandlung der Unbenetzbarkeit von Ruß, Torfpulvern u. dgl. in gute Benetzbarkeit durch Abstandsverminderung ihrer Teilchen, also Zunahme der Konzentration K. E., zeigen können. — Vor kurzem hat nun Verf. eine Skala der Benetzbarkeitsgrade von festen Paraffinoberflächen aufstellen können, aus der sich u. a. ergab, daß die Benetzbarkeit eines leicht benetzbaren Paraffins unter den eingehaltenen Meßbedingungen vierzigmal so groß war wie die des zugehörigen schwer benetzbaren Paraffins. Dabei handelte es sich um das gleiche Paraffinmaterial, dessen ursprünglich schwere Benetzbarkeit nach der Methode von Devaux in Leichtbenetzbarkeit umgewandelt wurde. Wie nachgewiesen werden konnte, erleidet die Oberfläche des Paraffins bei dieser Umwandlung eine Aufrauhung, also eine Dispergierung. Darüber hinaus besteht eine deutliche Abhängigkeit von der Geo-

metrie dieser Aufrauung und damit von der örtlich sehr verschiedenen Konzentration K. E.; die Anordnung der Rauigkeiten ergab eine Abhängigkeit der Benetzbarkeit von der Richtung, aus der das Wasser an das Paraffin herangebracht wurde.

An Metalloberflächen ist schon wiederholt eine Abhängigkeit der Benetzbarkeit von der Rauigkeit der Oberfläche beobachtet worden. Wie beim Paraffin kann es auch hier durchaus zutreffen, daß einmal eine Zunahme, ein andermal eine Abnahme der Benetzbarkeit gefunden wird (Regel von Wetzell).

Der planen Wasseroberfläche als Oberfläche eines größten Tropfens mißlingt sehr oft das Benetzen und Eindringen in trockene Pulver, die wie die oben genannten Ruß- und Torfpulver sperrig auf der Wasseroberfläche aufschwimmen und sie nur in wenigen Punkten berühren. Sehr kleine Tropfen hingegen, z. B. Wassernebel, dringen in die Hohlräume solcher Pulver ein, ohne von deren unbenetzbaren Gärten und Spitzen aufgehalten zu werden, und fließen innen unter dem Einfluß positiver Kapillarkrümmungen zusammen. So fand Jacobi (4) an Keratinsubstanzen erneut, daß zwischen Hygroskopizität und Benetzbarkeit ein großer Unterschied besteht, ein Ergebnis, das bereits ein Teilstück einer Charakteristik s. u. darstellt.

Ebenfalls in diesem Sinne werden Glasoberflächen nicht mehr von Wasser benetzt, wenn ein Drittel ihrer Oberfläche mit Fett oder bestimmten Farbstoffen bedeckt ist. Um dieses zu zeigen, haben Devaux sowie Voet und van Elteren (5) Wasser in einer Oberflächengröße verwendet, die größer war als die jeweils unbedeckte Fläche. Hätten sie genügend kleine Tropfen genommen, so wäre die Benetzung gelungen, das Glas also an den unbedeckten Stellen benetzbar gewesen. — Aus dem gleichen Grunde fand Kljatschko (6) an der dispergierten Probe seiner Stoffe den Cosinus des Randwinkels negativ und an den — nicht dispergierten — Schliffen positiv.

Die Zahlen, die Verf. für die Bestimmung der Benetzbarkeit der verschiedenen Paraffinoberflächen brachte, ergeben charakteristische Kurven aus ständig um einen winzigen Betrag abnehmenden Tropfengrößen. — Da die Benetzbarkeitsumwandlung der Paraffine auf mehrere Weise erreichbar ist, so muß ihre — durch Extraktion festgestellte — Anwesenheit an porösen Stoffen, wie Torf, Ruß, aktiver Kohle [Herbst (7)] keineswegs die Ursache von deren geringer Benetzbarkeit sein. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß bei ihrer Genese auch die in ihnen befindlichen Fettstoffe, Paraffine usw. an ihnen in jenem Zustande abgeschieden wurden, der jetzt als benetzbar erkannt ist.

Aus allen diesen Untersuchungen ergibt sich, daß es für Benetzbarkeitsbestimmungen nicht genügt, wie bei Randwinkelmessungen üblich, so kleine Tropfen zu wählen, daß die Schwere die Form des Tropfens nicht wesentlich ändert, man muß vielmehr die Tropfengröße zu den Kapillarformen der Rauigkeit, die man untersuchen will, mehrfach in Beziehung setzen und u. U. zu diesem Zweck eine ganze Anzahl Tropfengrößen heranziehen und auf dieser Basis eine Benetzbarkeitscharakteristik ausarbeiten. Dabei wird sich herausstellen, daß sich dem einfachen Ausbreiten in horizontaler Richtung auch vertikale Bewe-

gungen zugesellen, so daß sich die Größen g und s addierend und auch — wie bei vertikalen (E -)Kapillaren — subtrahierend geltend machen. Die Methode der Benetzbarkeitsbestimmung muß also der jeweiligen Fragestellung genügen. Auch ist man keineswegs auf die Tropfenmethode allein angewiesen, vielmehr bildet die gesamte reale Kapillarität das Gebiet der Benetzbarkeit.

Im ganzen gesehen darf man sagen, daß man nicht mehr von gut oder schlecht benetzbaren Stoffen oder von solchen mittlerer Benetzbarkeit sprechen kann, daß vielmehr grundsätzlich bei jedem festen Stoff alle Grade der Benetzbarkeit angetroffen werden können.

Die Vorgänge beim spontanen Kapillaraufstieg

Nach bisheriger Anschauung eilt beim Spontanaufstieg in kreiszylindrischen Kapillaren als primärer Vorgang eine benetzende Flüssigkeitsschicht an der Kapillarwand aufwärts. Ihr folgt als sekundärer Vorgang der eigentliche Aufstieg der Kapillarflüssigkeit als geschlossene Säule mit dem Meniskus. Während für den primären Vorgang attraktive Kräfte der Festwandoberfläche angenommen werden, sieht man in dem sekundären Vorgang andersartige Kräfte mit dem Sitz in der Flüssigkeitsoberfläche. Hierfür wie für die Tropfen- und Gasblasenbildungen erscheint in der Tat plausibel, daß die von der Flüssigkeit offensichtlich angestrebte Oberflächenverkleinerung nur mit Hilfe der „Oberflächen-spannung“ deutbar ist. Doch ist diese hier nach sowohl in ihrem Sitz wie in ihrem Wirken der ausbreitend wirkenden Benetzbarkeit entgegengesetzt.

Die Beschränkung der Benetzung auf die Vorgänge zwischen Festwand und benetzender Flüssigkeitshaut, wie sie aus allen Beschreibungen hervorgeht, konnte nur aus der Einstellung entstehen, daß zwischen den verschiedenen „Spannungen“ ein nicht überbrückbarer Unterschied besteht. Das ist jedoch nicht der Fall; denn die Flüssigkeit gleicht sich in mehrfacher Beziehung der Festwand an. Es wird nämlich übersehen, daß jedes Flüssigkeitsmolekül, das benetzend auf eine Festwand trifft, energieärmer wird, wie die Benetzungswärme beweist, und daß die Aufwärtsbewegung der „Flüssigkeitssäule“ an der Benetzungsschicht ebenfalls ein Benet-

zungsvorgang ist. — Hier wird daher die Anschauung vertreten, daß die scheinbar von der Oberflächenspannung hochgehobene und deshalb auch in sich unorientierte, jedoch kohärierende Flüssigkeitssäule ganz im Gegenteil aus einer großen Serie von sich schnellstens orientierenden Benetzungsschichten besteht. Diese Schichten folgen in den (*E*-)Kapillaren äußerst dicht aufeinander, in (*O*-) und (*G*-)Kapillaren dagegen örtlich auseinandergezogen und verschieblich, sowie zeitlich weitgehend gelockert. Die die Festwand benetzende Flüssigkeitsschicht lagert sich unter Energieverlust und daher erstarrend und nach den Molekülen (bzw. Atomen, s. Devaux) der Festwand orientiert geordnet an diese an, ein Vorgang und ein Zustand, die sich auf die nun folgenden Flüssigkeits-Benetzungsschichten wiederholen bzw. übertragen.

Die Spontanbewegung selbst wird durch die Eigenenergie der Flüssigkeitsmoleküle hervorgerufen, und die Erstarrung der benetzenden Moleküle ergibt, weil ihr Rückstoß fehlt, die scheinbare Attraktion. In diesem Sinne kann man geradezu von einem „Hineinfallen“ der Flüssigkeitsmoleküle in den Kapillarraum sprechen.

Der Grad der Starre der Flüssigkeitsmoleküle richtet sich, wie es aus dem verschiedenen Betrag der Benetzungswärme hervorgeht, nach der Krümmung der Kapillarwand, also nach der Konz. K. E. Daher löst sich die Starre bei Temperaturanstieg: Die „Oberflächenspannung“ nimmt ab. Ebenso beruhen die Methoden zur Messung der „Oberflächenspannung“ folgerichtig alle darauf, die Flüssigkeit zunächst an ein Kapillarsystem zu binden, d. h. zu ordnen, und sie dann daraus zu lösen, d. h. umzuordnen.

Ferner wird die Starre von den Eigenschaften der betreffenden Flüssigkeit bestimmt, insbesondere von ihrer spezifischen Ordnung, ihrer inneren Konz. K. E., auf der die Wirkungen beruhen, die man der „Oberflächenspannung“ zuschreibt. Die Krümmung der Kapillarwand also, deren beherrschender Einfluß sich im Kapillarquotienten zu erkennen gibt, veranlaßt beim Wasser eine höhere Ordnung der Moleküle im Innern der Flüssigkeit als bei den organischen Flüssigkeiten. Daher benetzen diese unter dem Einfluß der Schwere horizontale Flächen und auch poröse Stoffe oftmals leichter als Wasser, doch schwerer, wenn die Flächen und Kapillaren aufwärts

gerichtet sind. — Man kann sagen, daß eine Flüssigkeit nur deshalb Kapillarsysteme benetzt und benetzend in sie eindringt, weil sie dort zu einer erhöhten Ordnung erstarrt; andernfalls benetzt sie überhaupt nicht.

Die doppelte Funktion der Kapillarflüssigkeit

Aus der Tatsache, daß die Kapillarflüssigkeit nach der einen Seite als benetzende Flüssigkeit, nach der anderen Seite als Kapillarwand auftritt, kann man von ihrer „doppelten Funktion“ sprechen. Diese Funktion erkennt man (wenn man von einer Wirkung der fiktiven Oberflächenspannung abstrahiert) aus der Tatsache, daß eine Flüssigkeit an einer Tauchplatte nicht unvermittelt steil aufsteigt, sondern in einer Kurve, die die Flüssigkeitsoberfläche noch in weiterem Abstände hebt. Daraus ist nämlich zu entnehmen, daß auch die plane Flüssigkeitsoberfläche als Kapillarwand für die aus ihr herausgehobene Kapillarflüssigkeit anzusehen ist. Das wird besonders deutlich, wenn die Platte zur Seite geneigt wird, weil dann die Höhe des Aufstiegs auf der Seite des spitzen Winkels zunimmt und auf der anderen Seite abnimmt.

Die gläserne (*E*-)Kapillare ist, wie bereits gesagt, keineswegs ein so einfaches problemloses Röhrchen, wie es unter der Kennzeichnung ihres Radius erscheint: Wenn dieser mehr als 18 mm beträgt, so gibt es keinen Meniskus mehr, weil die Flüssigkeit in der Mitte sich nicht hebt. Hier liegt die Grenze zwischen den geschlossenen und offenen Querschnitten. An der Wandung dieser weiten Kapillare sind nur die K. E. der (*O*-)Kapillare vorhanden, wie sie auch an jeder planen Wand anstehen, und die, wie bereits gesagt, die plane Flüssigkeitsoberfläche als 2. Kapillarwand brauchen. — Wenn nun der Krümmungsradius weniger als 18 mm beträgt, so tritt zu diesen K. E. der (*O*-)Kapillare noch einmal die doppelte Funktion in Tätigkeit; denn als 3. Kapillarwirkung kommt die der gegenüberliegenden Wände hinzu, die nun die Flüssigkeit in vollem Querschnitt aufsteigen läßt. Hierbei ist noch nicht die Beschaffenheit der festen Kapillarwand in Betracht gezogen, von der weiter unten noch die Rede ist.

An Systemen dispersen Charakters, den Sanden und Faserstoffen (s. a. oben prismatische Kapillaren) bildet, wie in allen

Einzelheiten beobachtbar ist, die vielfache Unterbrechung und die immer wieder erneute belebte Fortsetzung des Spontananstiegs den wesentlichen Charakterzug dieser Kapillarbewegung. Die Unterbrechungen werden vom ersten Augenblick an durch die fast überall zu schwachen, sowie die negativen Krümmungen und die zu großen Abstände der Körner- und Faserwände, also Minima der Konz. K. E., veranlaßt. Infolge der Berührung mit der Flüssigkeitsoberfläche verschwinden die Minima, die Konzentrationen erhöhen sich genügend, so daß sich mit ihnen die Aufwärtsbewegung belebt. Diese Vermehrung der K. E. steigt mit der Flüssigkeitsoberfläche aufwärts und führt überall zu Umwandlungen der unzureichenden Kapillarverhältnisse. Man kann sagen, daß der Aufstieg überhaupt erst ermöglicht wird, weil durch die Flüssigkeit die Krümmungen umgeformt und die Abstände verringert werden. Unter Einwirkung der Schwere nimmt dann mit zunehmender Höhe der Ausbildungsgrad und die Anzahl der sich neu bildenden und umformenden Flüssigkeitswände ab, so daß der Spontananstieg sich verlangsamt und schließlich endet. Die Menisken und die Meniskusarme stehen nun in einem so spitzen Winkel an den Wandungen, daß sie deren unzureichende Konzentrationen nicht mehr so erheblich vermehren, wie es für die Aufwärtsbewegung notwendig ist. Dieser Zustand wird nicht plötzlich, sondern allmählich erreicht, weil die Körner oder Fasern gleicher Höhe sich in verschiedener Lage befinden und verschieden geformt sind, die Menisken und Meniskusarme deshalb von vornherein sich in verschiedenem Niveau befinden und sie sich untereinander auf weite Strecken hin beeinflussen. — Es ergibt sich also auch hier wieder die sehr wichtige Feststellung, daß die Lage der Flüssigkeitsoberfläche zur festen Kapillarwand für die Konz. K. E. wesentlich ist. — Die doppelte Funktion der Flüssigkeit, gleichzeitig als Kapillarflüssigkeit und Kapillarwand zu fungieren, gehört damit zu den Grundlagen jeder Kapillarität.

Die Größe des Kapillarquerschnittes

Es ist bekannt (8a), daß Korn- oder Kugelsäulen, die im Querschnitt nur ein oder wenige Individuen enthalten, so gut wie keine Steighöhen von Wasser aufzuweisen haben. Erst mit der meist unbestimmten großen Kornanzahl in den bekannt-

ten gläsernen Steigröhrchen der Agrikulturphysik werden Höhen erreicht, die für Vergleiche verschiedener Korndurchmesser brauchbar sind. Aus solchen Untersuchungen weiß man, daß das Wasser in der Mitte der Säulen höher steigt als am Rand an der Glaswand (vgl. „Randlinienhysterese“ an schmalen und breiten Tauchplatten); doch weniger bekannt ist, daß mit weiterer Vergrößerung des Rohrquerschnittes und der damit verbundenen Erhöhung der Kornanzahl die Steighöhe zunimmt. Aus der doppelten Funktion der Kapillarflüssigkeit ist das ohne weiteres erklärlich. Selbst wenn man von den rein praktischen Fehlstellen absieht, die sich aus der nie erreichbaren optimalen Lagerung und der damit verbundenen Lückenbildung infolge „kapillarer Selbstordnung“ (Wo. Ostwald) ergeben, so treten doch mit Vergrößerung des Querschnittes die Hysteresen der Randpartien immer mehr in den Hintergrund, so daß die Konz. K. E. im Ganzen zunimmt. — Infolge dieser Zusammenhänge besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den kreisförmigen (*E*-)Kapillaren und den anderen, insbesondere den Korn- und Faser-Kapillarsystemen; denn in diesen nimmt die Steighöhe ständig zu, wenn ihr Querschnitt vergrößert wird, während sie bei jenen abnimmt (s. o. $r = 18$ mm).

Der Kanteneffekt

Es wurde bei der Randlinienhysterese (8b) gezeigt, daß die geringe Konz. K. E. der Kanten einer senkrecht stehenden Platte mit Hilfe der höheren Konzentration der Wände im obigen Sinne überbrückt und daher überhöht wird. Wenn eine solche Kante jedoch der Spontanbewegung quer in den Weg gelegt ist, so ist sie „unbenetzbar“, sie stellt in dieser Lage ein höchst indifferentes Konzentrationsminimum dar, weil ihr zusätzliche feste oder flüssige Wände fehlen, die durch geeignete Krümmung oder zureichende Nähe die Konzentration genügend erhöhen könnten. Bekannte Beispiele hierfür sind die scharfen Kanten an den Rändern von Glasplatten sowie an der oberen Öffnung von Glaskapillaren. Kanten sind also in dieser Lage für Wasser unbenetzbar, was schon von der Flotation her bekannt ist, wie es Valentin als erster zeigte und Wo. Ostwald beschrieb: „...nicht eine Grenzschicht, sondern nur eine Grenzkannte erscheint maßgebend für das Schwimmen unbenetzbarer Teilchen.“

Die Überwindung dieses „Kanteneffektes“ und die durch sie ermöglichte Verdrängung der Luft, also die Aufhebung der so oft — doch irrtümlich — gemutmaßten Luftadsorption kann auf mehreren Wegen erreicht werden: Deformiert man die unbenetzbare Kante an einer Stelle, ritzt man sie z. B. ein, versieht man die so stark konvexe Krümmung mit einer auf die andere Seite führenden Einkerbung, wodurch an dieser Stelle aus der Knickfläche eine Sattelfläche wird, so kann Wasser spontan über die Kante dringen. Dasselbe erreicht man ohne Einkerbung durch Überlagerung der Kante, z. B. durch einen entsprechend geknickten Glasfaden. — Das Ausblühen der Salze überwindet die Kanten durch Anlagerung von Kristallflächen. Auch hier wird also eine Erhöhung der Konz. K. E. herbeigeführt.

Der Stillstand der Wasserbewegung an Kanten und auch an Einzelkugeln beruht daher nicht darauf, daß Luft adsorbiert ist, oder darauf, daß die „hohe Oberflächenspannung“ das Wasser nicht aus seinem „Häutchen“ freiläßt bzw. mit Hilfe ihrer nach innen gerichteten Energie festhält, sondern darauf, daß der Festkörper in seiner stark konvexen Krümmung nur eine so geringe Anzahl K. E. zur Verfügung hat, daß sie nicht ausreicht, um Wasser aus anderer kapillarer Gebundenheit höherer Konz. K. E. auf sich einordnen zu können, also in dieser Anordnung besser benetzbar zu sein. — Das erschwerte Überschreiten von Kanten an Hohlräumen z. B. den obigen trockenen Pulvern, täuscht infolge seiner Hartnäckigkeit Luftadsorption vor, während es sich tatsächlich nur um extrem geformte Oberflächen handelt, die zufolge zahlreicher, frei in den Raum und die Hohlräume ragenden Grate und Spitzen mit ihren „aristokratischen Atomen“ (Taylor) Minimalkonzentrationen K. E. aufweisen und deshalb unbenetzbar sind.

Schon Bakker (9) hielt die Struktur von „zwei Quadratmillimeter derselben Oberfläche eines sorgfältig bearbeiteten Stück Glases“ für so ungleich, daß ein bestimmter Randwinkel nicht erwartet werden könnte. In Wo. Ostwalds Vortrag über heterogene Katalyse (10c) finden sich weitere Angaben über den Rauheitszustand „glatter“, insbesondere polierter Oberflächen. Auch N. K. Adam (11) ist der Meinung, daß die Wand der Kapillarröhrchen rauh ist. Man darf also gar nicht annehmen, daß diese Wand glatt ist; jedenfalls ist sie für den

molekulardünnen Flüssigkeitssaum rauh und wird Krümmungen und Grate aufweisen, die der allgemeinen Krümmung der Kapillarwand und ihrer Wirkung entgegengerichtet sind. Der Flüssigkeitssaum findet daher von der ersten Berührung an in den Graten dieser Rauigkeiten zahlreiche Minima K. E. vor. Man hat daher auch das reale (*E*-)Kapillarrohr als ein disperses System zu betrachten, in dem die kapillare Flüssigkeit nur dann aufsteigt, wenn sie sich in doppelter Funktion betätigen kann, und die dann stillsteht, wenn die Meniskusoberfläche unter dem Einfluß der Schwere so spitz der Wand anliegt, daß diese Funktion nicht mehr wirksam ist.

Ferner folgt daraus, daß die Konz. K. E. der durch den Radius gegebenen Kapillarwandkrümmung allein gar nicht ausreichen kann, um die Minima ihrer Wandrauigkeiten auszugleichen. Bereits beim Eintauchen der Kapillare werden diese Minima nur infolge der Hilfsstellung der planen Flüssigkeitsoberfläche überwunden, die die Konz. K. E. ausreichend hebt und die dann durch den von ihr abgetrennten Meniskus ersetzt wird. Man könnte also sagen, die Kapillarwand sei unbenetzbar, wenn nicht im Heranbringen der Flüssigkeit bereits eine Überwindung der Unbenetzbarkeit läge. Die Hysterese zeigt, daß die herangebrachte Flüssigkeit nicht in jeder Form geeignet ist, stets Benetzung zu erzwingen. Das Vorbenetzen durch Übertauchen bringt wiederum eine Erhöhung der Konz. K. E. mit sich, weil es durch Aufwölben die Krümmung der Meniskusoberfläche abflacht.

Die Geschwindigkeit des kapillaren Aufstiegs

N. K. Adam (11) sieht in der Steighöhe ein einfaches Differenzergebnis von Kräften außerhalb und innerhalb der Kapillare, eine Deutung, die nicht ausreicht für das vielfache kapillare Geschehen in (*O*-) und (*G*-) Kapillaren mit ihren rinnenförmigen Meniskusarmen. Aus der Rauigkeit der Glasoberfläche leitet Adam eine Reibung der aufsteigenden Flüssigkeit ab. Verf. hat sich bereits wiederholt gegen diese irrtümliche Anwendung des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes durch Decharme, Bell und Cameron sowie Lukas (8c) gestellt, die eine auf einer zusätzlichen Kraft beruhende echte laminare Strömung voraussetzt. Schon ihr dem Meniskus entgegengerichtetes Profil widerspricht dieser Reibungstheorie; auch schießt die Kapillarflüssigkeit niemals aus der Kapillaröffnung her-

aus, wenn diese unterhalb der Steighöhe liegt.

Der Fortgang der Kapillarbewegung regelt sich allein an den Molekülen des Flüssigkeitssaumes. Ist die Konz. K. E. ausreichend, so ordnen sich — vermutlich über Kopf abrollend — weitere Flüssigkeitsmoleküle der Festwand ein. Weil nun in einem realen Kapillarsystem die Konz. K. E. nach allen Seiten hin fallen oder steigen kann und infolgedessen die Ergänzung durch die doppelte Funktion in verschiedener Vollkommenheit bzw. Auffüllung wirksam wird, so entstehen zeitliche Differenzen, also Verzögerungen oder Beschleunigungen der Flüssigkeitsbewegungen. Von diesem Schwanken der Auffüllungsgeschwindigkeit am Flüssigkeitssaum hängt die Geschwindigkeit auch der übrigen Flüssigkeitsbewegung ab.

Die aus gleich langen Meniskusarmen bestehende halbkugelige Form des Meniskus in einer (*E*-)Kapillare ist die gleiche für Wasser wie für organische Flüssigkeiten; es zeigt sich keine Einwirkung der Oberflächenspannung. Die ungleichmäßige Länge der Meniskusarme der (*G*-)Kapillare bringt jedoch eine Differenzierung zustande; nicht nur ihre Länge sondern notgedrungen auch ihre Form ist für die Flüssigkeiten verschieden. Die verschiedene Länge scheint der Oberflächenspannung zu entsprechen; wenn man jedoch die Oberflächengröße, Meniskusarme plus Restmeniskus, vergleicht, so ist auch sie für Wasser größer als für organische Flüssigkeiten; vom Prinzip der Oberflächenverkleinerung aus findet man daher für Wasser eine kleinere Oberflächenspannung als für die organischen Flüssigkeiten, weil Wasser seine Oberfläche hier nicht so stark zu verkleinern vermag wie jene.

Auf dem Wege über Ausblühungen kann man wachsende Kapillarsysteme herstellen, in denen auch die Geschwindigkeit der sich aufwärts bewegenden Flüssigkeit ständig zunimmt. Diese Geschwindigkeit kann darin so anwachsen, daß die durch Verdunstung noch nicht genügend konzentrierte Flüssigkeit die anfänglich von ihr selbst gebaute Salzbrücke zum Basissystem auflöst und sich damit die Zufuhr selbst abschneidet, Vorgänge, die in der Natur sich unendlich oft vollziehen. Die Salzlösung bewegt sich also keinesfalls mit allmählich abnehmender Geschwindigkeit, auch stellen sich keine Gleichgewichts- oder Endzustände wie in einer (*E*-)Kapillare ein,

denn der Flüssigkeitssaum vergrößert sich ständig. Da es sich nun bei diesen Flüssigkeitsbewegungen im Kristallgebilde im wesentlichen um (*O*-)Kapillarsysteme handelt, also um frei und offen daliegende Kanäle, so ist weder ein Sog noch ein Druck vorhanden, wie es für Kapillaren mit geschlossenem Querschnitt mit Hilfe der am Meniskus angreifenden Oberflächenspannung früher plausibel erschien. Auch hier widerspricht die schrankenlose Ausbreitung der Salzlösung der Vorstellung von der oberflächenverkleinernden Einwirkung der Oberflächenspannung.

Wenn auch, wie gesagt, die (*E*-)Kapillare sich von den anderen Formen durch die gleiche und damit kleinste Länge ihrer Meniskusarme, wie sie eben der Meniskus aufweist, unterscheidet und sie somit eine abseitige, durch Minima gekennzeichnete, Stellung einnimmt, so beruht das Vorhandensein von Druck, Sog und Reibung bei der spontanen Kapillarbewegung auch in diesen traditionellen Kapillarröhren auf irrtümlichen Annahmen.

Zusammenfassung

Die hier entwickelte Theorie der realen Kapillarität hat zur Grundlage die Kapillarwand und ihre Benetzbarkeit; als Grundbegriffe werden verwendet der „Kapillarquotient“ als Ausdruck der Beziehung zwischen der benetzten Festoberfläche und dem Volumen der benetzenden Flüssigkeit, ferner die „Konzentration der Kapillareinheiten“, die die Kapillarfähigkeiten zusammenfaßt, die sich aus dem Krümmungssinn, den Krümmungsgraden, den Bogengraden der Krümmungen und den Abständen der Kapillarwände und ihrer Breite jeweilig ergibt.

Die reale Kapillarität kann ohne den Begriff der Oberflächenspannung auskommen. Die Berechnung der Kapillarquotienten für kreiszylindrische Kapillaren läßt erkennen, daß die Benetzbarkeit mit der Krümmung der Kapillarwand, also mit der Konzentration der Kapillareinheiten steigt und fällt; man erhält — ohne Randwinkelangaben — einen zahlenmäßigen Vergleich von verschiedenen Graden der Benetzbarkeit von Glas durch Wasser und ebenso von Glas durch organische Flüssigkeiten.

An der Wandung von Kapillaren unrunder Querschnitts ist infolgedessen die Benetzbarkeit verschieden groß. An unregelmäßigen bzw. rauen Oberflächen ist die Aufstellung einer Benetzbarkeits-Charakteristik notwendig, weil grundsätzlich bei jedem Stoff alle Grade der Benetzbarkeit angetroffen werden können.

Infolge des Energieverlustes bei Abgabe der Benetzungswärme erleidet die Flüssigkeit eine Erstarrung, wobei die Benetzung unter Orientierung an den Molekülen der Festwand vor sich geht; die folgenden Flüssigkeitsschichten ordnen sich ebenfalls benetzend aneinander. Diese innere Ordnung ist für Wasser größer als für die organischen Flüssigkeiten. Die Steighöhenmethode ist daher eine Bestimmung der Benetzbarkeit, bei der sich die Schwere auf organische Flüssigkeiten in einer Verminderung der Steighöhe auswirkt; bei der Tropfenmethode auf horizontale Flächen bewirkt die Schwere infolge der geringeren Ordnung der organi-

schen Flüssigkeiten gegenüber Wasser eine Erhöhung der Benetzung.

Man kann sagen, daß eine Flüssigkeit Kapillarsysteme nur deshalb benetzt und benetzend in sie eindringt, weil sie dort zu einer erhöhten Ordnung erstarrt; andernfalls benetzt sie überhaupt nicht.

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich eine „doppelte Funktion“ der kapillaren Flüssigkeit, welche die Konzentration der Kapillareinheiten steigert und die daher zu den Grundlagen der Kapillarität gehört. Der „Kanteneffekt“ ist der Grund der Benetzungsbehinderung und der Hysterese, jedoch nicht im Sinne einer Flüssigkeitsreibung an der Kapillarwand, sondern im Sinne eines Konzentrationsminimums der Kapillareinheiten. — Die Kapillarbewegung regelt sich am Flüssigkeitssaum auf Grund der Kapillareinheiten und ist daher keine Flüssigkeitsbewegung, die durch Sog oder Druck hervorgerufen wird.

Literatur

- 1) Prandtl, L., Ann. Physik (6) 1, 59 (1947).

- 2) Herstad, O., Kolloid-Z. 55, 169 (1931); 64, 6 (1933).

- 3) Kohlrausch, F., Lehrbuch der Praktischen Physik. 10. Aufl. (Leipzig und Berlin 1905); Hiedemann, Z. physik. chem. Unterr. 44, 1 (1931).

- 4) Jacobi, O., Kolloid-Z. 114, 89 (1949).

- 5) Voet, A. und J. F. van Elteren, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56, 923 (1937).

- 6) Kljatschko, I. R., Kolloid-Z. 74, 90 (1936).

- 7) Herbst, H., Kolloid-Beih. 42, 208 (1935).

- 8) Schultze, Karl, Kolloid-Z. a) 55, 9 (1931); b) 122, 43 (1951); c) Arch. Hygiene 108, 198 (1932); d) Kolloid-Z. 35, 76 (1924); 36, 65 (1925).

- 9) Bakker, G., Kapillarität und Oberflächenspannung. Hdb. d. Exp. Physik, Bd. 6 (Leipzig 1928).

- 10) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. a) 60, 329 (1923); b) 68, 103 (1934); c) Kolloid-Beih. 42, 113 (1935).

- 11) Adam, N. K., a) Physics and Chemistry of Surfaces (Oxford 1930); b) Nature 161, 629 (1948).

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere, Philipps-Universität Marburg/Lahn

Dielektrisches Verhalten hochpolymerer Mischsysteme II.)*

Von O. Broens und F. H. Müller

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 20. August 1954)

D. Diskussion der Meßergebnisse

I. Auswahl der Diskussionspunkte.

Unsere Meßdaten wurden an systematisch in ihrer Zusammensetzung variierten Mischungssystemen gewonnen. Daher wird die Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit sowie der Vergleich zwischen den beiden Systemen den Schwerpunkt der Betrachtung bilden. Zunächst aber sei gezeigt, wie sich die Meßdaten im Einzelfall auswerten lassen (D. I. 1) und welche Vergleichsmöglichkeiten ausgenutzt werden sollen (D. I. 2).

In jedem der beiden Mischungssysteme liegen folgende Meßergebnisse vor:

ϵ' und $\text{tg } \delta$ in begrenztem Frequenzbereich (3 Dekaden) und verhältnismäßig großem Temperaturbereich (t) (ca. 200°C), sofern bei vorgegebener Konzentration das Dispersionsgebiet in unseren Meßbereich fällt.

$\epsilon_s(t)$, Brechungsindex $n_D(t)$ und Dichte $d(t)$ jeweils im gesamten Konzentrationsbereich.

I. 1) Auswertungsmöglichkeiten für die einzelne Substanz

1. Aus den Dispersionsmessungen läßt sich qualitativ feststellen, ob eine Relaxationszeitverschmierung vorliegt, z. B. dadurch, daß man die gemessenen Höhen der

$\text{tg } \delta$ -Maxima mit den nach [32] berechneten vergleicht.

2. Da der Frequenzbereich beschränkt ist, entfallen jedoch Auswertungsverfahren, die vollständige Frequenzdispersionskurven voraussetzen. So sind insbesondere Relaxationsspektren (75) aus unseren Messungen nicht zu erschließen. Aus demselben Grunde mußte die bei gleichzeitigem Vorliegen von Funktionen $\epsilon'(\omega)$ und $\text{tg } \delta(\omega)$ an sich mögliche Überprüfung der Konsistenz unserer Messungen mittels der Relationen von Kramers und Kronig (l. c.) unterbleiben.

Man kann zwar versuchen, auch aus Messungen, die sich nur über einen begrenzten Frequenzbereich, jedoch über ein großes Temperaturintervall erstrecken, Fre-

75) Zusammenfassend über die Ableitbarkeit von Relaxationsspektren aus Messungen von $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ bzw. $\text{tg } \delta(\omega)$ siehe F. H. Müller und Chr. Schmelzer, Ergebn. exakt. Naturw. 25, 374ff. (1951); und Kolloid-Z. 134, 85 (1953). Allgemeines über Relaxationsspektren und ihren Zusammenhang mit den phänomenologischen Funktionen: B. Gross, Actualités scientifiques et industrielles 1190, „Rheologie“ I. Mathematical structure of the theories of Visco-elasticity (Paris 1953). — Über Näherungsmethoden zur Ableitung der Relaxationsspektren siehe: A. J. Staverman und F. Schwarzl, Physica 17, 830 (1951); Physica 18, 791 (1952); Kolloid-Z. 134, 197 (1953). — Vergl. ferner: 2. Marburger Diskusstagung: Das Relaxationsverhalten der Materie, Kolloid-Z. 134 (1953).

*) Fortsetzung und Schluß aus Kolloid-Z. 140, 121 (1955).

quenzdispersionskurven mit Hilfe der sogenannten reduzierten Darstellung (76) zu gewinnen, um aus ihnen ein Relaxationspektrum abzuleiten. Das Verfahren wurde in neuerer Zeit vor allem von Ferry (77) und Mitarbeitern angewandt. Obwohl bei den hier untersuchten Substanzen dieser Versuch mißlingt, wird die Diskussion der Unzulänglichkeiten dieser reduzierten Darstellung einige neue Gesichtspunkte zur Frage der Veränderung der *Relaxationsspektren* mit der Temperatur bringen.

3. Schließlich kann man aus der Temperaturabhängigkeit der Frequenzen für die tg δ -Maxima Aktivierungsenergien für den Orientierungsprozeß berechnen.

I. 2) Konzentrationsabhängigkeit und Vergleich der Systeme untereinander

Da aber das Meßmaterial für jedes der beiden untersuchten Systeme sich über den gesamten Konzentrationsbereich erstreckt, ist es möglich, die bei den einzelnen Substanzen gewonnenen Ergebnisse auch in ihrer Konzentrationsabhängigkeit zu verfolgen. So können z. B. die Aktivierungsenergien als Funktion der Konzentration diskutiert werden. Qualitativ läßt sich auch die Änderung der Relaxationszeitverschmierung mit der Konzentration beobachten, etwa an Hand der Halbwertsbreiten der tg δ -Kurven in der reduzierten Darstellung.

Vor allem aber ergibt sich durch die weite Variation der Konzentration die Möglichkeit, die Anwendbarkeit der vorhandenen Theorien des inneren Feldes auf Mischsysteme hochpolymerer mit niedermolekularer Substanz zu überprüfen, z. B. an Hand der errechneten Dipolmomente der wirksamen polaren Gruppe.

Die Auswertung der Meßergebnisse in der zuletzt erwähnten Richtung setzt voraus, daß eine der Komponenten möglichst unpolar ist (78). Wir haben außerdem die hochpolymeren Komponenten in jedem System so gewählt, daß sie in festem Zustand als amorphe Hochpolymere vorliegen, damit ein Vergleich der Aktivierungsgrößen von System zu System wenigstens dann möglich ist, wenn gleiche Zustände der Substanzen (oberhalb oder unterhalb der ET) betrachtet werden.

76) Zur genaueren Erklärung s. S. 23 ff.
77) Ferry, J. D., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3746 (1950).

Zur Auswertung der vorliegenden Messungen sollen beide Systeme getrennt diskutiert werden. Bei der Besprechung des ersten Systems werden die Auswertverfahren erklärt, bei der Besprechung des zweiten die Vergleichsmöglichkeiten von System zu System behandelt.

II. Das System Polyvinylacetat/Diphenylmethan

Vorbemerkung:

Für die Fälle, bei denen die DK-Dispersion gemessen wurde, liegt in diesem System eine Relaxationszeitverteilung und kein singulärer Mechanismus vor (Tab. 16). Die gemessenen und die nach [32] berechneten Höhen der tg δ -Maxima weichen stark voneinander ab.

Tabelle 16

Gemessene und berechnete Höhe des tg δ -Maximums

Mol-% Polyvinylacetat	Meß-Temp.	Höhe des tg δ -Maximums gemessen	berechnet
100,0	65°C	0,259	0,520
88,7	65°C	0,258	0,504
75,9	20°C	0,201	0,513

II. 1) Berechnung und Diskussion der Aktivierungsenergien

Auftragung der Werte $\log \omega_m$, bei denen tg δ (ω) das Maximum erreicht, gegen $1/T$

78) Die Auswertung ist streng nur dann möglich, wenn eine Komponente völlig unpolar ist. Sowohl Polystyrol wie Diphenylmethan besitzen jedoch kleine Dipolmomente (0,2 bzw. 0,4 D). Bei der Berechnung des Dipolmomentes einer in ihnen gelösten stark polaren Substanz lassen sie sich etwa mit Toluol als „unpolarem“ Lösungsmittel vergleichen. Dipolmomentbestimmungen kleiner Moleküle aus Lösungen in Toluol haben sich als fast ebenso gültig erwiesen, wie z. B. solche aus Benzol [siehe hierzu: „Über einen Lösungsmittelleffekt“, F. H. Müller, Phys. Z. **34**, 689 (1933)]. So darf man erwarten, daß in erster Näherung Polystyrol und Diphenylmethan wie unpolare Substanzen behandelt werden können. Auf gewisse Abweichungen wird an entsprechender Stelle hingewiesen. Die Auswahl der Komponenten in einem hoch-/niedermolekularen Mischungssystem ist — anders als bei der Wahl niedermolekularer Lösungsmittel — zwangsläufig gewissen Einschränkungen unterworfen. Dem im festen Zustand amorphen Polyvinylacetat als hochpolymerer Komponente in dem einen System wollten wir im anderen System eine ebenfalls amorphe hochpolymere Substanz gegenüberstellen und daher nicht das völlig unpolare, aber in festem Zustand partiell-kristalline Polyäthylen verwenden. Polyisobutylene, ebenfalls völlig unpolar, besitzt eine zu tiefe ET, so daß wir in unserem Frequenzbereich keine diel. Dispersion der Benzoatgruppe mehr hätten erfassen können. Die Wahl des Diphenylmethans war durch die Erfordernisse der Mischprobenherstellung (Mischung der Substanzen im festen Zustand) bedingt.

ergibt für alle Proben bei nur geringfügiger Streuung der Meßpunkte Geraden (Abb. 46). Unter der Voraussetzung, daß $1/T = \omega_m \cdot \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_\infty}$ [38] den Schwerpunkt der Relaxationszeitverteilung erfaßt, läßt sich aus der Neigung der Geraden eine experimentelle Aktivierungsenergie, ΔE_{exp}^* , berechnen, definiert durch:

$$\Delta E_{exp}^*/R = -d \ln \omega_m/d(1/T) \quad [41]$$

Differenziert man die logarithmierte Gl.[35] ebenfalls nach $1/T$, so liefert ein Vergleich:

$$\Delta E_{exp}^* = RT + \Delta H^* \quad [42]$$

Setzt man die so bestimmten ΔH^* -Werte in [35] ein, so erhält man mit [36] und $f = (\epsilon_\infty + 2)/(\epsilon_s + 2)$ die in Tab. 17 zusammengestellten Aktivierungsgrößen (79). ΔH^* , $T \cdot \Delta S^*$ und ΔG^* wurden für $+65^\circ\text{C}$ berechnet (80, 81). Die der Rechnung zugrunde liegenden Meßwerte wurden ebenfalls in Tab. 17 aufgenommen (82).

In den Mischungen beziehen sich die Aktivierungsgrößen in konventioneller Weise auf die Bildung eines Mols aktivierter Komplexe in der Mischung (83).

Der lineare Verlauf $\log \omega_m$ gegen $1/T$ (s. Abb. 46) zeigt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die ziemlich hohen Aktivierungsenthalpien im untersuchten Temperaturbereich bis auf RT temperaturunabhängig sind (84). Die Aktivierungsentropien sind mit den Energien vergleichbar groß. Beide Aktivierungsgrößen sind auch bei der klein-

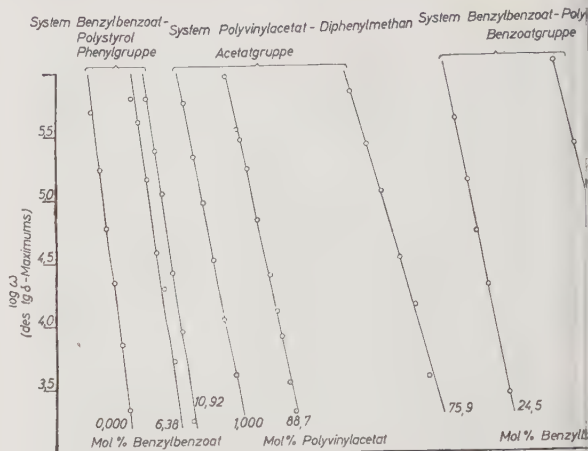


Abb. 46. $\log \omega_m$ in Abhängigkeit von $1/T$

Tabelle 17

Aktivierungsenergien, berechnet aus Messungen an reinem Polyvinylacetat und Mischungen von Polyvinylacetat mit Diphenylmethan in Abhängigkeit vom Polyvinylacetatgehalt
Bezugstemperatur $+65^\circ\text{C}$

	Mol-% Polyvinylacetat		
	100,0	88,71	79,92
ϵ_s	8,17	7,46	5,26
ϵ_∞	3,01	2,83	2,76
$\log \omega_m$	3,61	5,61	8,95
ΔE_{exp}^*	48,6	43,9	31,4
Fehler in ΔE_{exp}^*	0,5	0,5	0,8
ΔH^*	47,9	43,2	30,7
$T \cdot \Delta S^*$	33,8	32,1	24,7
ΔG^*	14,1	11,1	6,0

79) Wir folgen also in der Berechnung der Relaxationszeit der Orientierungspolarisation der Debye-schen Theorie, die auf den dynamischen Fall übertragbar ist. Die neueren Theorien des inneren Feldes gelten zunächst nur für den statischen Fall. E. Fischer, Ann. d. Physik 6. F. 6, 117 (1949) und Z. Naturforsch. 6a, 446 (1951) untersuchte die Anwendbarkeit der Onsagerschen Formeln auch auf das Dispersionsgebiet. Ihm zur Folge sollen diese noch gelten für $0,9 < f < 1$. Bei den hier untersuchten Substanzen wird aber $f < 0,9$. Setzt man $f = 1$, so nimmt beim reinen Polyvinylacetat $T\Delta S^*$ um 0,5 kcal ab. Bei den hier und auch sonst in dieser Veröff. berechneten, verhältnismäßig großen Aktivierungsentropien ist also die genaue Kenntnis von f für das Ergebnis von nur geringem Einfluß. f wirkt sich übrigens nur auf $T\Delta S^*$ und ΔG^* aus.

80) Zur Berechnung von ΔH^* , $T\Delta S^*$ und ΔG^* nehmen wir also in konventioneller Weise an, daß der vorexponentielle Faktor kT/h in [35] im untersuchten Konzentrationsbereich gültig bleibt. Seine Interpretation als universelle (konzentrationsunabhängige) Schwingungsfrequenz der Partialdipole stellt nur eine Näherung dar, die indessen in der Literatur allgemein verwendet wird und die wir in Ermangelung einer besseren Näherung hier akzeptieren. Mit einer temperaturunabhängigen universellen Frequenz ν_0 wäre ΔE^* identisch mit ΔH^* . Das Glied RT hat die Größenordnung von 0,7 kcal/Mol. Würde die uni-

verselle Frequenz um eine Zehnerpotenz von der mit $\nu_0 = kT/h$ angesetzt abweichen, so wäre der Fehler in $T\Delta S^*$ ca. 1 kcal/Mol. Die Annahme $\nu_0 = kT/h$ führt jedenfalls zu einer in sich geschlossenen konsequenten Diskussionsmöglichkeit der Aktivierungsenergien.

81) Wir werden zu Vergleichszwecken die Aktivierungsenergien fast aller Substanzen bei $+65^\circ\text{C}$ berechnen. Dazu müssen wir unter Umständen $\log \omega_m$ -Werte nach Abb. 46 oder rechnerisch von hohen bzw. tiefen Temperaturen auf $+65^\circ\text{C}$ extrapolieren. Eine Extrapolation nach tiefen Temperaturen und niedrigen Frequenzen ist im Rahmen der Eyringschen Theorie immer möglich. Liegt die ET oberhalb $+65^\circ\text{C}$, so betrachten wir bei $+65^\circ\text{C}$ die Substanz in einem hypothetischen Bezugszustand. Bei Extrapolationen der $\log \omega_m$ -Werte nach hohen Temperaturen und Frequenzen muß man darauf achten, nicht in einen Frequenzbereich zu gelangen, in dem die Theorie nicht mehr anwendbar ist.

82) Zur Berechnung von f wurde ϵ_s aus der linearen Darstellung des Hochtemperaturverlaufs von ϵ' ($1/T$) extrapoliert, ϵ_∞ wurde aus dem Tieftemperaturverlauf von ϵ' (t) extrapoliert.

83) Eine Reduktion auf den Standardzustand wurde nicht vorgenommen.

84) Die nach [42] zu erwartende Temperaturabhängigkeit von ΔH^* beträgt bei 50°C Temperaturvariation etwa 0,1 kcal.

sten Polyvinylacetat-Konzentration wesentlich größer als die für kleine Moleküle gefundenen (85). Bekanntlich wird diese Tatsache dadurch erklärt, daß in hochpolymerem Material (86) am Orientierungsprozeß die Umgebung (87) des betrachteten Partialdipols stärker beteiligt ist als bei niedermolekularen Substanzen (88).

Aus Tab. 17 ergibt sich ferner, daß alle Aktivierungsgrößen mit sinkender Polyvinylacetat-Konzentration abnehmen. Die Anwesenheit einer niedermolekularen Komponente erleichtert, wie zu erwarten, den Orientierungsprozeß.

Da diese Aktivierungsenergien aus Dispersionsmessungen oberhalb der ET berechnet wurden, ist die Beweglichkeit der hochpolymeren Ketten eine wesentliche Voraussetzung für den hiermit erfaßten Orientierungsprozeß. Es wird sich nämlich noch zeigen, daß die Relaxation des Orientierungsbeitrages der Acetatgruppen bei Polyvinylacetat in zwei Stufen erfolgt. Die hier berechneten Aktivierungsenergien beziehen sich nur auf die erste Stufe*). Sie wird dann durchlaufen, wenn die Einstellung der Acetatgruppen dem Feldwechsel nicht mehr folgen kann, weil die Kettenbeweglichkeit nicht ausreicht.

II. 2) Reduzierte Darstellung der $\text{tg}\delta$ -Kurven

Die vorliegenden Messungen umfassen nur einen begrenzten Frequenzbereich. Um

85) Z. B. wurde aus Messungen im Mikrowellengebiet an reinem Toluol ΔH^* zu 1,3 kcal bestimmt. In dieser Größenordnung liegen auch die Aktivierungsenergien bei anderen kleinen Molekülen. Siehe dazu D. H. Whiffen und H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. **42** A, 129 (1947).

86) Darunter wollen wir in dieser Arbeit auch Mischungen, die bis zu 50 Mol-% hochpolymere Substanz enthalten, verstehen.

87) Eine dreidimensionale Umgebung: Da bei den vorliegenden hohen Konzentrationen an Hochpolymerem die Ketten sich gegenseitig in ihrer Bewegung behindern, kann wohl kaum der für verdünnte Lösungen hochpolymerer Substanzen definierte Begriff des Kettensegmentes noch verwandt werden. Ein solches dreidimensionales Modell der beim Orientierungsprozeß in Mitleidenschaft gezogenen Bereiche wurde von F. H. Müller vorgeschlagen, ist aber bisher noch nicht im einzelnen diskutiert worden. Siehe dazu: 2. Marburger Diskusstagung: Das Relaxationsverhalten der Materie, Kolloid-Z. **134**, 151 ff. (1953).

88) Vergleiche hierzu auch den Begriff gebundene Diffusion: F. H. Müller, z. B. Phys. Blätter **9**, 134, 199 (1953), ferner Kolloid-Z. **77**, 260 (1936).

*) Eine ausführliche Diskussion der zweiten Dispersionsstufe, deren Relaxation nur unterhalb der ET gemessen wurde, wird zweckmäßig später bei der Berechnung der Dipolmomente behandelt.

einen wenigstens qualitativen Überblick über ein größeres Frequenzintervall zu erhalten, liegt es nahe, zu versuchen, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Frequenzdispersionskurven zu einer auf eine Temperatur reduzierten Gesamtkurve zusammenzufassen (89).

II. 2a) Das Reduktionsverfahren

Zunächst sei das hier verwendete Reduktionsverfahren kurz skizziert.

Als Bezugstemperatur wählen wir $+65^\circ\text{C}$. Wir verschieben die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen $\text{tg}\delta$ -Kurven nun so über dem Logarithmus der Frequenz, daß die Abszissen ihrer Maxima mit der Abszisse des Maximums der bei $+65^\circ\text{C}$ gemessenen Kurve zusammenfällt. Dieses Vorgehen läßt sich folgendermaßen begründen:

Betrachten wir zunächst nur die Dispersion bei Vorliegen einer einzigen Relaxationszeit. In den Dispersionsfunktionen [29] bis [31] treten jeweils die drei temperaturabhängigen Größen ϵ_s , ϵ_∞ und τ auf, von denen ϵ_∞ nur schwach temperaturveränderlich ist. Zur Reduktion eignet sich die $\text{tg}\delta$ -Funktion am besten. In ihr kompensiert sich nämlich vor allem die Temperaturveränderlichkeit von ϵ_s sehr weitgehend derart, daß im wesentlichen nur die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit nach [35] berücksichtigt werden muß (90).

Experimentell bedeutet eine Änderung der Relaxationszeit durch die Temperatur, daß sich die Frequenzdispersionskurve in einen anderen Frequenzbereich verlagert. Mathematisch entspricht eine

89) Dieser Gedanke der Reduktion ist nicht neu. Z. B. hat, ohne die Bezeichnung „reduzierte Darstellung“ einzuführen, der eine von uns schon bei mechanischen Relaxationsuntersuchungen aus den Jahren 1943/44 (veröffentlicht in: Kolloid-Z. **114**, 1 (1949), Z. Kunststoffe **39**, 215 (1949) und Z. Elektrochemie **54**, 204 (1950)) für Polyvinylchlorid eine solche Zusammensetzung von Temperaturkurven zu einer „Frequenzkurve“ über 14 Dekaden angegeben. Dies war aber nur zur Gewinnung eines groben Überblicks gedacht, weil ein exaktes Zutreffen solcher Reduktion höchstens in Ausnahmefällen anzunehmen ist. Ferry und Mitarbeiter haben jedoch dieses Verfahren offensichtlich unabhängig vom obigen Vorschlag in einer größeren Anzahl von Arbeiten diskutiert, neuerdings auch für dielektrische Messungen. Sie betrachten es als ein auch quantitativ zu richtigen Schlüssen führendes Verfahren.

90) ϵ_s (und ϵ_∞) treten beide in Zähler und Nenner von [31] in erster Potenz auf. Ihre Temperaturabhängigkeiten kompensieren sich nicht vollständig, insbesondere bei niedriger DK-Stufe. Bei hohem DK-Sprung dagegen wirkt sich eine Temperaturvariation von ϵ_s fast gar nicht mehr aus.

teile oberhalb und die bei niedriger Temperatur ermittelten Kurven-
teile unterhalb der Kurven bei mittlerer Temperatur mit $\text{tg} \delta$ -Maximums. Die Lage der Maxima und der Kurven selbst zeigt außerdem, wie mit steigendem Gehalt an Niedermolekularem die DK-Dispersion immer stärker durch die kürzeren Relaxationszeiten bestimmt wird. Gleichzeitig nimmt die Höhe der $\text{tg} \delta$ -Maxima innerhalb jeder Gruppe, vor allem aber von Gruppe zu Gruppe ab. Letzteres entspricht zwar in erster Linie der mit der Konzentration des Hochpolymeren abnehmenden Anzahl polarer Gruppen pro Mol Mischung, doch ist die Erniedrigung etwa 33 %, während der Dipolgehalt nur um 25 % sinkt. Da aber zugleich dabei die Halbwertsbreite der $\text{tg} \delta$ -Kurven zunimmt, kann man auf eine Verbreiterung der Relaxationszeitverteilung schließen, die die stärkere Erniedrigung der $\text{tg} \delta$ -Maxima erklärt.

Die meisten dieser Aussagen hätte man jedoch auch unmittelbar aus den Meßkurven entnehmen können.

II. 2c) Die Abweichungen zwischen den einzelnen reduzierten Kurven und ihre Ursache

Das wesentliche ist, daß in keinem Falle die einzelnen reduzierten Kurven aneinander anschließen. Beschränken wir uns zunächst auf die reduzierten Kurven, in deren Verlauf ein $\text{tg} \delta$ -Maximum auftritt, und betrachten wir bei diesen die Maxima. Deren Höhendifferenz ist keineswegs dadurch bedingt, daß wir die Temperaturabhängigkeit von ϵ_s und ϵ_∞ vernachlässigt haben. Für die Maxima wäre dann im Falle einer einzelnen Relaxationszeit mit steigender Temperatur eine Abnahme der Maximahöhen zu erwarten. Genau das Gegenteil ist zu erkennen. Da Gl. [32] nur für den Fall einer einzelnen Relaxationszeit gilt, wird man schließen, daß das Vorliegen von Relaxationszeitverteilungen dieses andersartige Verhalten der Maxima bedingt. Da ferner nach [34] auch im Falle von Relaxationszeitverteilungen die Flächen unter der Kurve konstant bleiben müssen, folgt, daß mit Temperaturerhöhung eine engere Gruppierung der Relaxationszeiten um ihren Schwerpunkt stattfindet. Damit ergibt sich zugleich für die Frequenzdispersion von ϵ' mit steigender Temperatur der zu beobachtende steilere Verlauf der Kurven (hier nicht nochmals in einer Abbildung gezeigt). Für

$\text{tg} \delta$ resultiert eine Erhöhung der Maxima mit steigender Temperatur.

Wie Abb. 47 weiter zeigt, ist mit der Vergrößerung der $\text{tg} \delta$ -Maxima auch eine Symmetrierung der Kurven verbunden. Bei hohen Temperaturen wird der Auslauf von $\text{tg} \delta$ nach hohen Frequenzen hin abgekürzt. Zwar liegen hierzu keine besonderen Messungen vor, aber aus dem Verlauf der Hochtemperaturkurven ist es deutlich zu erkennen, und Gl. [34] (Flächengleichheit) fordert zudem diesen Verlauf. Die bei höheren Temperaturen vergrößerte thermische Energie aller Moleküle hat das Überspringen der kleineren Energieschwellen voll ermöglicht, und die Orientierungshemmnungen mit den hohen freien Aktivierungsenthalpien bleiben fast allein übrig und bestimmen mehr und mehr den zeitlichen Ablauf des Orientierungsprozesses. Für die Relaxationsspektren bedeutet die Symmetrierung der $\text{tg} \delta$ -Kurven also, daß eine Temperaturerhöhung offenbar in bestimmter Weise selektiv auf eine bei tiefer Temperatur vorgegebene und auf höhere Temperatur reduzierte Relaxationszeitverteilung wirkt: Es bleiben nur die Mechanismen mit größeren Relaxationszeiten wirksam.

Wir wollen diese Auswahl nach Prozessen mit größerer Relaxationszeit als Selektionsprinzip bezeichnen.

In Abb. 47 wurden auch solche Kurvenzüge aufgenommen, deren $\text{tg} \delta$ -Maximum nicht gemessen wurde. Sie fallen mit den bisher betrachteten Kurven um so weniger zusammen, je mehr sich ihr niederfrequenter oder hochfrequenter Teil von der Frequenz des $\text{tg} \delta$ -Maximums entfernt. Die Abweichung liegt immer in der Richtung, die das oben erläuterte Selektionsprinzip vorschreibt, ließe sich also dadurch erklären. Sicher behält das Selektionsprinzip auch bei diesen Kurven seine Gültigkeit. Ob und wie weit gleichzeitig auch eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenthalpien die Abweichungen dieser Kurven, deren Frequenzverschiebung ja größeren Temperaturintervallen entspricht, zusätzlich beeinflusst, können wir hier noch nicht entscheiden.

II. 2d) Vergleich mit der Reduktionsmethode nach Ferry

Die „Methode der reduzierten Variablen“ wurde von Ferry ursprünglich für die Dispersion einer mechanischen Materialgröße,

der Nachgiebigkeit (93), entwickelt und begründet (77) und später unter den gleichen Voraussetzungen und unter entsprechender Rücksichtnahme auf die Temperatur- und Dichteabhängigkeit der Stufenhöhe auf die DK-Dispersion (94) angewandt. Die wesentliche Voraussetzung ist ebenfalls die, daß sämtliche Relaxationszeiten im Spektrum die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen. Auch werden die Meßwerte auf einen Zustand gleicher Dichte reduziert. Dabei zeigt sich, daß für die dielektrischen und mechanischen $\tan \delta$ -Werte die Korrekturfaktoren sich weitgehend kompensieren. Jedoch wird über die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenthalpien nichts vorausgesetzt. Die Kurven werden demgemäß in einer logarithmischen Darstellung so lange über dem Logarithmus der Frequenz verschoben, bis ein möglichst geschlossener Kurvenzug entsteht, und erst nachträglich wird die jeweils benötigte logarithmische Verschiebungsgröße $\log b_T$ aus der vorgenommenen Verschiebung festgestellt.

Daß die reduzierten Kurven einen geschlossenen Kurvenzug ergeben müssen, stellt also die zusätzliche wesentliche Annahme dar. Sind die $\log b_T$ -Werte nicht linear von der reziproken absoluten Temperatur abhängig, so ergibt sich rückwärts, aus der vorausgesetzten Koinzidenz der Kurven folgend, meist eine irgendwie temperaturabhängige Aktivierungsenthalpie.

Sicher kann die Aktivierungsenthalpie durchaus temperaturabhängig sein, man sollte aber diese Abhängigkeit nicht aus der Koinzidenz reduzierter Meßkurven ermitteln. Wie oben gezeigt, schließen sich wegen der Auswirkung des Selektionsprinzips die reduzierten Meßkurven sogar dann noch nicht aneinander an, wenn die Aktivierungsenthalpie temperaturunabhängig wäre. Tatsächlich kann Ferry die mit seiner Methode errechneten Temperaturfunktionen von ΔH^* auch nicht plausibel deuten.

Sofern also aus Messungen in enger beschränktem Frequenzbereich und stark variiert Temperatur mittels reduzierter Darstellung die Ableitung von Relaxationsspektren angestrebt wird, sind wir mit anderen Autoren (91) der Ansicht, daß dieses Ziel nicht oder höchstens unter speziellen Voraussetzungen erreicht werden kann.

93) englisch: Compliance, reziproker, komplexer Elastizitätsmodul.

94) Ferry, J. D., J. Colloid Sci. 8, 224 (1953).

II. 3) Berechnung der Dipolmomente

Durch Berechnung der Dipolmomente läßt sich ein Urteil gewinnen, inwieweit die verschiedenen Theorien des inneren Feldes auch bei Hochpolymeren angewandt werden können. Da die bestehenden Theorien streng nur für den statischen Fall gelten, sollen zu diesen Auswertungen nur Messungen außerhalb des Dispersionsgebietes herangezogen werden.

Über das innere Feld in polaren Dielektrika erscheinen laufend neue Arbeiten (95). Hier soll jedoch nur die Anwendbarkeit der Theorien von Onsager (3) und indirekt der von Kirkwood (4) geprüft werden.

Die Onsagersche Theorie gestattet die Berechnung von Dipolmomenten aus Messungen an beliebig konzentrierten polaren Substanzen unter der Voraussetzung, daß die Wechselwirkung zwischen einem herausgegriffenen Dipol und seinem Nachbarn nur auf der statistischen Dipol-Dipol-Kopplung (Dipolsphäre) beruht (95a). Bei Berücksichtigung einer über diese Dipol-Dipol-Kopplung hinausgehenden Nahordnung*) ist nach Kirkwood nur die Gewinnung eines von der Nahordnung abhängigen Ausdrucks ($\mu \cdot \mu^*$) möglich. In ihm treten als skalares Produkt das Dipolmoment μ des betrachteten Zentralsdipols und ein Mittelwert μ^* auf. μ^* entspricht der über alle möglichen Orientierungen des Zentralsdipols und alle Konfigurationen der Umgebung gemittelten Vektorsumme aus μ und des vom Zentralsdipol μ in der Umgebung induzierten Momente. Die Berechnung von μ^* setzt also detaillierte Kenntnisse über die Art, Anzahl und Orientierung der in der Nachbarschaft des betrachteten Dipols befindlichen Moleküle voraus (96). Das sind Angaben, über die man nie vollständig verfügt. Berücksichtigt man in polaren niedermolekularen Substanzen nur die ersten Nachbarn in unmittelbarer Umgebung des polaren Moleküls, so gilt:

$$(\mu \mu^*) = \mu^2 (1 + z \cdot \overline{\cos \gamma}) = \mu^2 g.$$

g = Korrelationsparameter, z = Koordinationszahl = Anzahl der nächsten Nachbarn in der ersten Sphäre, γ = Winkel zwischen den Momenten zweier benachbarter Moleküle. Der Mittelwert $\overline{\cos \gamma}$ über alle Orientierungen der beiden Moleküle hängt von der Wechselwirkungsenergie zwischen den betrachteten Molekülen ab.

95) S. z. B. F. E. Harris und B. J. Alder, J. Chem. Physics 21, 1031 (1953) (Weiterentwicklung der Kirkwoodschen Theorie).

95a) Vgl. hierzu F. H. Müller, Phys. Z. 38, 498 (1937); Z. Elektrochem. 43, 863 (1937), wo auch die Bezeichnung Dipolsphäre eingeführt wurde, und die daran anschließenden Arbeiten von H. Hartmann, Z. phys. Chem. B. 51, 309 (1942); 53, 37, 49, 54 (1942).

*) Hier soll also unter Nahordnung im Kirkwoodschen Sinne die von der Onsagerschen Dipol-Dipol-Kopplung abweichende Ordnung in der näheren Umgebung des betrachteten Moleküls verstanden werden.

96) Für polare Hochpolymere in unendlich verdünnter Lösung hat Kirkwood eine angenäherte Berechnung von $\overline{\cos \gamma}$ und $(\mu \mu^*)$ durchgeführt, deren Ergebnisse wir verwenden werden (s. u.).

Wir berechnen also das Dipolmoment für alle Konzentrationen und Temperaturen mit der Formel von Onsager. Zeigen die so berechneten Werte noch Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration, so wird man schließen müssen, daß über die statistische Dipol-Dipol-Kopplung eine Nahordnung eine Rolle spielt, die mit der Kirkwoodschen Theorie behandelt werden müßte.

II. 3a) Stufenhöhe der DK-Dispersion und die zweite, hochfrequente Dispersionsstufe

Es liegt nahe, bei einer Substanz, deren DK-Dispersion gemessen wurde, die zur Berechnung des Dipolmomentes benötigte Stufenhöhe $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ aus der Dispersionsmessung zu entnehmen. Da ε' bei keiner Temperatur in unserem Frequenzbereich eine volle Stufenkurve durchläuft (s. z. B. Abb. 17), müssen wir dazu ε_s aus $\varepsilon'(1/T)$ bei hohen Temperaturen und ε_∞ aus $\varepsilon'(t)$ bei tiefen Temperaturen extrapolieren. (Experimentell ergab sich, daß $\varepsilon'(1/T)$ und $\varepsilon'(t)$ in den betreffenden Temperaturbereichen lineare Funktionen der Variablen sind.) ε_∞ erweist sich aber verschieden von n_D^2 .

Die Differenz $\varepsilon_\infty - n_D^2$ (97) sollte also der Atompolarisation zugeschrieben werden. Die mit den Werten der Tab. 18 (s. u.) z. B. für $+135^\circ\text{C}$ berechnete Differenz $\varepsilon_\infty - n_D^2 = 0,86$ ist jedoch erstaunlich hoch. Außerdem zeigt $\text{tg } \delta$ (s. Abb. 48) bei tiefen Temperaturen eine ausgesprochene

Frequenzabhängigkeit (98). Im Verlauf von $\text{tg } \delta$ treten Maxima auf, die sich mit der Temperatur verschieben. Es ist also unterhalb der ET noch ein Polarisationsbeitrag mit einer DK-Stufe vorhanden, der offenbar Dipolen zuzuschreiben ist. Nun ist unterhalb der ET eine Umgruppierung von ganzen Teilen der hochpolymeren Kette mit der anhängenden Acetatgruppe nicht mehr möglich. Dagegen könnten unterhalb wie oberhalb der ET die Acetatgruppen noch in sterisch begrenztem Bereich um die an der hochpolymeren Kette angreifende Sauerstoffbindung umklappen. Diesem Prozeß (Teilorientierung) wird ein wesentlicher Teil der Differenz $\varepsilon_\infty - n_D^2$ entsprechen, nämlich der Betrag, der nicht durch die eigentliche Atompolarisation bedingt ist (99).

In der Literatur wird schon mehrfach über das Auftreten einer solchen zweiten Dispersionsstufe bei polaren Hochpolymeren berichtet. Es zeigen sich die meist im $\text{tg } \delta(t)$ -Verlauf beobachteten sogenannten „Nebenmaxima“. Sie werden insbesondere dann beobachtet, wenn polare Gruppen seitenständig zur hochpolymeren Kette stehen und wenn gleichzeitig das Moment der polaren Gruppe Komponenten senkrecht und parallel zur Kette besitzt. Das elektrische Feld vermag dann eine der Komponenten zu drehen, ohne die hochpolymere Kette zu bewegen. (Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester, Polyvinylchloracetat oder das Polyvinylcarbazol (100) und Terephthalsäureester (101)).

II. 3b) Berechnung des Dipolmomentes aus Messungen am reinen Polyvinylacetat

Für die Berechnung der Dipolmomente muß man von dem Gesamtbeitrag der polaren Gruppen zur Orientierungspolarisation, d. h. dem Unterschied zwischen einstellfähiger und völlig festgelegter Dipolgruppierung, ausgehen, d. h. mit der Stufenhöhe $\varepsilon_s - n_D^2$ rechnen, falls die eigentliche Ultrarotdispersion vernachlässigt wird. Die Auswertung erfolgt nach der For-

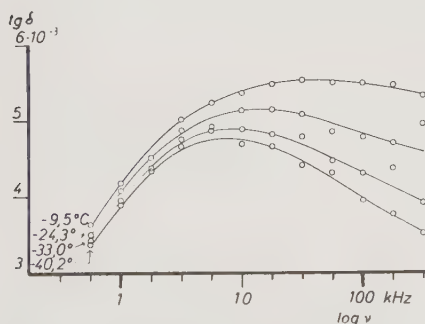


Abb. 48. $\text{tg } \delta$ gegen $\log \nu$ für reines Polyvinylacetat bei tiefen Temperaturen

97) Nach Maxwell gilt: $n_\infty^2 = \varepsilon'_{\text{opt}}$. Das Quadrat des auf die Wellenlänge ∞ extrapolierten Brechungsindex ist gleich der DK im optischen Spektralgebiet. Hier und auch bei der Berechnung der Dipolmomente unterlassen wir diese Extrapolation und ersetzen in konventioneller Weise n_∞ durch n_D . Siehe dazu: C. J. F. Böttcher, *Physica* **6**, 59 (1939); *Rec. trav. chim.* **62**, 119 (1943).

98) Die Meßwerte zu den Kurven der Abb. 48 stehen am Schluß der Tab. 6. Die zu Beginn der Tab. 6 mitgeteilten Werte entstammen einer anderen Meßreihe, in der bei $-34,3^\circ\text{C}$ ein Maximum — fast bei der gleichen Frequenz (10 kHz), bei der die bei $-33,0^\circ\text{C}$ gemessene Kurve der Abb. 48 ihr Maximum erreicht — als einzelne Messung enthalten ist.

99) Auf detaillierte Diskussion sei hier verzichtet, da man diese Nebenmaxima nach in der Literatur vorliegenden Messungen vermutlich einem Zusammenwirken mehrerer, sich beeinflussender Mechanismen zuzuordnen hat. Eine Auswertung z. B. auf Aktivierungsgrößen ist dann ohne Wert. Hierzu neuerdings: H. Thurn, *Z. angew. Phys.* **7**, 44 (1955).

100) Fuoss, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2832 (1941); **64**, 2389 (1942). — W. Holzmüller, *Physik. Z.* **42**, 273 (1941).

101) Reddish, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 459 (1950).

mel von Onsager (3, 102):

$$\mu^2 = \frac{9 k T V_m (\epsilon_s - n_D^2) (2 \epsilon_s + n_D^2)}{4 \pi N_L (\epsilon_s (n_D^2 + 2)^2)} \quad [46]$$

In [46] bedeuten: N_L die Anzahl der Moleküle pro Mol, V_m das Molvolumen $= M/d$ (mit M = Molekulargewicht und d = Dichte), μ das Dipolmoment, k = Boltzmannkonstante, T = absolute Temperatur. Für Hochpolymeres ist sinngemäß zu setzen: N_L = Anzahl der Partialdipole pro Mol monomerer Einheiten, $V_m = M_2/d_2$ mit M_2 = Molekulargewicht der monomeren Einheit und d_2 = Dichte des Polyvinylacetats. μ bezieht sich dann auf das mittlere Moment pro monomere Einheit im Makromolekül.

ϵ_s entnehmen wir Messungen außerhalb des Dispersionsgebietes bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen.

Tab. 18 stellt die berechneten Dipolmomente und die zu ihrer Berechnung verwandten Meßwerte zweier unabhängiger Meßreihen zusammen.

Die beiden letzten Zeilen der Tab. 18 enthalten außerdem die für zwei Temperaturen versuchsweise aus $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ berechneten Werte.

Der Vergleich mit den Werten bei Niedermolekularen dürfte das Verfahren, das Moment aus $\epsilon_s - n_D^2$, also der gesamten Stufenhöhe, zu bestimmen, rechtfertigen. Daher werden auch später die Mischungen mit $\epsilon_s - n_D^2$ ausgewertet.

II. 3c) Berechnung der Dipolmomente für konzentrierte Mischungen

Für die Mischungen wurde das Moment mit folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{4 \pi \mu^2 N_L}{27 k T} = \left(\frac{\epsilon_{12} - 1}{3 \epsilon_{12}} - \frac{n_D^2 - 1}{2 \epsilon_{12} + n_D^2} \right) \cdot \frac{(2 \epsilon_{12} + n_D^2)^2}{(n_D^2 + 2)^2} \cdot \frac{V_{12}}{(2 \epsilon_{12} + 1) \cdot x_2} \quad [47]$$

Die Indices bedeuten: 1 = Diphenylmethan; Index 12 = Mischung; Index 2 = Polyvinylacetat; x = Molenbruch; V = Molvolumen.

Gl. [47] setzt voraus, daß sich das Molvolumen der Mischung additiv aus den Molvolumina der reinen Komponenten nach

$$V_{12} = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad [48]$$

zusammensetzt und daß ferner die Additivität

$$(n_D^2 - 1)/(2 \epsilon_{12} + n_D^2) = \frac{x_1 V_1}{V_{12}} (n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2 \epsilon_{12}) + \frac{x_2 V_2}{V_{12}} (n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2 \epsilon_{12}) \quad [49]$$

$$\text{gilt.}$$

102) Gl. [46] liegen folgende Annahmen zugrunde: Die Form der polaren Gruppe wird durch eine Kugel approximiert und für die Polarisierbarkeit α wird die Lorentz-Lorentz-Gleichung:

$$\frac{4}{3} \pi N_L \alpha = V_m (n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)$$

als gültig angenommen.

Tabelle 18

Dipolmomente der Acetatgruppe aus Messungen an reinem Polyvinylacetat bei verschiedenen Temperaturen

Temp. ° C	ϵ_s (10kHz)	ϵ_∞ extrap.	n_D	d gcm ⁻³	μ 10 ⁻¹⁸ e. s. E.	
106,7	7,111		1,4426	1,10 ₀	1,79	1.
120,3	6,805		1,4384	1,08 ₃	1,77 ₄	Meß-
135,0	6,488		1,4338	1,06 ₅	1,77 ₃	reihe
149,6	6,224		1,4293	1,04 ₇	1,77 ₄	*)
105,4	7,130		1,4430	1,10 ₁	1,77 ₂	2.
120,1	6,804		1,4384	1,08 ₃	1,77 ₄	Meß-
135,3	6,486		1,4337	1,06 ₅	1,77 ₃	reihe
150,1	6,215		1,4291	1,04 ₇	1,77 ₇	*)
135,0	6,488	2,91 ₉	1,4338	1,06 ₅	1,35	**)
65,0	8,172	3,010	1,4558	1,15 ₀	1,37	
Fehler (absolut)	0,10	0,045	0,0001	0,01	0,028	

*) μ aus $\epsilon_s - n_D^2$ nach [46] berechnet.

**) μ aus $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ berechnet, indem in [46] n_D^2 durch ϵ_∞ ersetzt wurde.

Tabelle 18a

Literaturwerte für das Dipolmoment einiger niedermolekularer Acetate zum Vergleich

Substanz	Lösungsmittel	Lit.-Zit.
Methylacetat	1,75 D Benzol	(103)
Äthylacetat	1,81 D Benzol	(103)
Äthylacetat	1,81 D Benzol	(104)
Äthylacetat	1,82 D n-Hexan	(104)

(Sämtliche Werte nach der Debyeschen Methode in verdünnten Lösungen bestimmt.)

Nach Abb. 49 trifft die Voraussetzung von [48] zu. Erfüllung von Gl. [49] wurde durch Rechnung überprüft. Sie ist eine Additivitätsregel für die Refraktion.

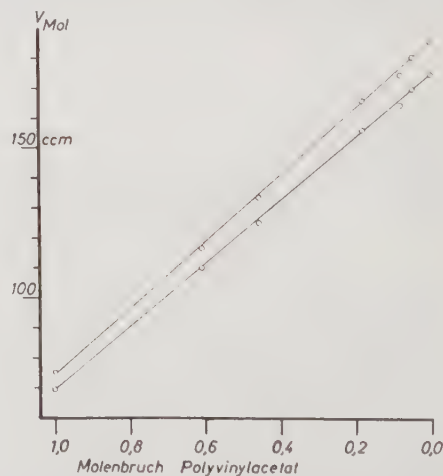


Abb. 49. Konzentrationsabhängigkeit des Molvolumens von Polyvinylacetat/Diphenylmethan-Mischungen bei +135° C (obere Gerade) und bei +65° C (untere Gerade)

103) Müller, F. H., und H. Sack, Phys. Z. **31**, 15 (1930).

104) Van Arkel und Snoek, Phys. Z. **33**, 662 (1932); **35**, 187 (1934).

Tabelle 19

Abhängigkeit des Dipolmomentes von der Konzentration im System Polyvinylacetat/Diphenylmethan

	Mol-% Polyvinylacetat							(105)
	88,7	75,9	60,84	45,82	18,17	10,11	4,65	0,00
V_{12}	85,3	94,8	110,0	124,7	155,4	163,3	168,8	
ϵ_{12}	5,59	5,26	4,25	3,60 ₈	2,75 ₈	2,64 ₄	2,55 ₇	
n_{D12}^2	2,0667	2,2525	2,3039	2,3438	2,3949	2,4102	2,4171	
Meß-Temp.	135,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	
μ	1,81	1,71	1,68	1,69	1,64	(1,83)	(2,13)	1,62 $\pm 0,01_5$

Relationsgenauigkeit in den Dipolmomenten, sofern durch die Meßwerte bedingt: 1,3%.

105) Extrapoliert aus Messungen an sehr verdünnten Lösungsmitteln (s. u.) von Polyvinylacetat in Diphenylmethan (106).

Daten der reinen Komponenten

	Reines Polyvinylacetat		Reines Diphenylmethan	
V	69,6	75,2	173,5	184,5 cm ³ /Mol
ϵ	8,17	6,50	2,47 ₇	2,40 ₆
n_D^2	2,1192	2,0558	2,4236	2,3241
Meß-Temp.	65,0° C	135,0° C	65,0° C	135,0° C

Die verwendeten Meßwerte und berechneten Momente sind in Tab. 19 enthalten. Die Molvolumina der Mischungen mit 88,7 und 75,9 Mol-% Polyvinylacetat interpolierten wir aus Abb. 49.

Tab. 19 zeigt bis 18,17 Mol-% Polyvinylacetat eine Abnahme des Dipolmomentes mit der Konzentration. Bei kleinen Konzentrationen nimmt jedoch nach der Tabelle das Dipolmoment wieder zu. Diese Zunahme ist aber nicht reell, sondern sie wird durch die in der Rechnung nicht berücksichtigte, wenn auch geringe, Polarität des Diphenylmethans erzeugt. Daher sind die Werte eingeklammert. Eineentsprechende mögliche Korrektur ist später (S. 36) mitgeteilt.

Weitere, hier nicht im Detail mitgeteilte Berechnungen zeigten, daß im mittleren Konzentrationsbereich das berechnete Moment auch unabhängig von der Temperatur ist.

II. 3d) Wert des Dipolmomentes aus verdünnten Lösungen

Der Grenzwert $\tilde{\mu}_\infty$ des Momentes für unendliche Verdünnung in Diphenylmethan wurde in üblicher Weise nach der Methode der verdünnten Lösung bestimmt.

Die Auswertung (s. hierzu 107) erfolgte nach der Formel:

106) Die Messungen führte Frl. E. Jung mit einer für Präzisionsbestimmungen von DK-Differenzen gebauten Doppel-T-Brücke nach Tuttle für 3 MHz aus (s. Diplomarbeit A. Engelter, Marburg 1953).

$$P_2^{x_2 \rightarrow 0} = P_1 \left\{ \frac{M_2}{M_1} + \frac{3}{\epsilon_1^2 + \epsilon_1 - 2} \left(\frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \frac{1}{d_1} \left(\frac{\partial d_{12}}{\partial x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \right\} \quad [50]$$

$$\text{mit } P_1 = \frac{M_1 \epsilon_1 - 1}{d_1 \epsilon_1 + 2} \quad [51]$$

Subtraktion der Molrefraktion des Polyvinylacetats (108) liefert die Summe der molaren Orientierungs- und Atompolarisation des Polyvinylacetats bei unendlicher Verdünnung:

$$P_2^{x_2 \rightarrow 0} - R_2^{x_2=1} = P_{or2}^{x_2 \rightarrow 0} + P_{Atom2}^{x_2 \rightarrow 0} \quad [52]$$

Um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, vernachlässigen wir wie bisher die Atompolarisation der polaren Komponente und berechnen das Dipolmoment gemäß:

$$P_{or2}^{x_2 \rightarrow 0} = \frac{4 \pi N_L}{3} \frac{\mu^2}{k T} \quad [53]$$

Die Extrapolation nach Gl. [50] vermeidet den Fehler, den eine Nichtberücksichtigung der unbekannten Atom- und Orientierungspolarisation des Diphenylmethans verursacht, da in [50] ϵ_1 und nicht n_1^2 verwandt wird. (Allenfalls ist ein Lösungsmittelseinfluß vorhanden (107).) Tab. 20 stellt die Meßwerte zusammen:

Tabelle 20

DK, Brechungsindex und Dichte von verdünnten Lösungen von Polyvinylacetat in Diphenylmethan. Meßtemperatur + 30° C

Mol-% Polyvinylacetat	ϵ_{12}	n_{D12}	d_{12}
0,0	2,538 ₀	1,5731 ₅	0,9982
0,53 ₉	2,550 ₁	1,5729	0,9988
1,01 ₄	2,563 ₃	1,5727	0,9993
1,46 ₀	2,568 ₂	1,5724	0,9996
1,84 ₀	2,575 ₁	1,5721	0,9998
100,0		1,4669	(1,19)

extrap. aus
 $d_2(t)$ oberhalb der ET

107) Vgl. Müller, F. H., Phys. Z. **34**, 691 (1933) Phys. Z. **38**, 283 (1937).

108) $R_2^{x_2=1} = M_2 (n_{D2}^2 - 1) / d_2 (n_{D2}^2 + 2)$. Bestimmung von $R_2^{x_2 \rightarrow 0}$ aus verdünnter Lösung nach einer Formel analog (50) gibt R_2 -Werte, die innerhalb der Fehlerbreite identisch sind mit R_2 -Werten, berechnet für reines Polyvinylacetat.

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = 2,02 \pm 0,05;$$

$$\left(\frac{\partial d_{12}}{\partial x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = (9,37 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$$

$$P_2^{x_2 \rightarrow 0} = 71,4 \pm 1,3 \text{ cm}; R_2^{x_2=1} = 18,6 \text{ cm}.$$

$$\tilde{\mu}_\infty = 1,62 D \pm 0,015$$

II. 3e) Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes

In Abb. 50 sind die berechneten Dipolmomente in Abhängigkeit von der Polyvinylacetatkonzentration dargestellt. Die Größe der Kreise entspricht der nach der Fehlerrechnung sich ergebenden Fehlerbreite (1,3 %). Wenn man von den zwei Meßwerten, deren Streuung größer als die Fehlerbreite ist, absieht (109), ergibt sich eine monotone Abnahme des Dipolmomentes mit der Konzentration. Dieser Gang mit der Konzentration des mit dem Onsager-Ansatz berechneten Dipolmomentes ist reell und experimentell sichergestellt, wäh-

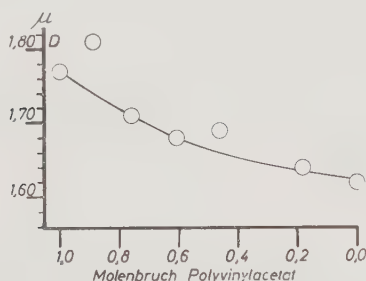


Abb. 50. Abhängigkeit des Dipolmomentes von der Konzentration

rend hinsichtlich der Absolutwerte, die in Abb. 50 angegeben sind, wie hinsichtlich des Absolutwertes bei unendlicher Verdünnung die Darstellung nicht völlig frei von Willkür ist.

Inden neueren Feldtheorien wird bekanntlich zwischen dem Moment eines Dipols im Vakuum und seinem durch die Umgebung veränderten Wert in der kondensierten Phase unterschieden. Die Reduktion des „in Lösung“ wirksamen Momentes auf das Vakuum sollte also in Gl. [47] durch die in ihr enthaltene Beziehung:

$$\mu_L = \mu_0 \cdot (2 \epsilon_{12} + 1) (n_2^2 + 2)/3 (2 \epsilon_{12} + n_2^2) \quad [54]$$

(μ_L = Moment in Lösung; μ_0 = Moment im Vakuum)

109) Speziell bei 88,79 Mol-% Polyvinylacetat dürfte die Streuung durch die nicht einwandfrei zu bestimmende DK der Mischung bei hohen Temperaturen bedingt sein (Abb. 12). Bei dieser Mischung traten bei hohen Temperaturen beträchtliche $\lg \delta$ -Werte durch Leitfähigkeit auf (vgl. Abb. 15 mit 12), die hier wahrscheinlich die DK-Bestimmung beeinträchtigen.

schon berücksichtigt sein. Die der Gl. [54] zugrunde liegenden Vorstellungen (110) lassen sich jedoch auf gelöste Makromoleküle nicht streng übertragen, um so schlechter, je verdünnter die Lösung ist und je mehr sich die Brechungsindizes des polaren Hochpolymeren und des unpolaren Lösungsmittels unterscheiden.

Auch aus diesem Grunde wurden, abgesehen von der schon erwähnten restlichen Polarität des Lösungsmittels Diphenylmethan, die nach Onsager berechneten Momente für Konzentrationen < 18 Mol-% Polyvinylacetat in Abb. 50 nicht mit aufgenommen. Der bei unendlicher Verdünnung berechnete Wert aber enthält wahrscheinlich einen „Lösungsmittelleffekt“ (107), so daß es eigentlich erstaunlich ist, daß dieser Wert sich in die Kurve Abb. 50 glatt einpaßt.

Dieses Verhalten, eine Konzentrationsabhängigkeit mit Erreichen eines Grenzwertes, wurde schon von Fuoss und Kirkwood (111), nur in einem kleineren Konzentrationsbereich, für Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat beobachtet. Kirkwood und Fuoss haben eine Formel abgeleitet:

$$\tilde{\mu}_\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \tilde{\mu} = \sqrt{(\mu \cdot \mu^*)/n} = \sqrt{g} \cdot \mu_0 \quad [55]$$

($\tilde{\mu}_\infty$ = Grenzwert von $\tilde{\mu}$ bei unendlicher Verdünnung, μ_0 = Partialmoment der CH_3COO -Gruppe bezogen auf Vakuum (112), n = Polymerisationsgrad, x_2 = Molenbruch des Polyvinylacetats). Der Ausdruck ($\mu \cdot \mu^*$) bezieht sich hier aber auf jeweils ein ganzes Makromolekül mit n monomeren Resten. Für $\sqrt{g}$ liefert die Rechnung beim Polyvinylacetat (113) den Wert: $\sqrt{g} = 0,935$.

Die Verkleinerung von $\tilde{\mu}$ gegenüber μ_0 wird einer teilweisen innermolekularen Kompensation von Partialmomenten im Makromolekül zugeschrieben. Diese Kompensation erreicht ihren größten, $\tilde{\mu}$ seinen kleinsten Wert in unendlich verdünnter

110) Gl. [54] entspricht der Approximation eines polaren Moleküls durch einen Punktdipol im Innern einer Kugel vom molekularen Durchmesser, deren DK entsprechend der optischen Polarisierbarkeit n^2 gleichgesetzt wird. Eine ähnliche Vorstellung liegt den Kirkwoodschen Rechnungen zugrunde.

111) Kirkwood, J. G. und R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 385 (1941).

112) Praktisch also das Moment, das man aus Messungen an Äthylacetatdampf geringer Dichte berechnen würde.

113) Fuoss, R. M., J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2837 (1941).

Lösung, d. h. wenn die hochpolymere Kette in ihrer statistischen Gestalt völlig frei ist (114). Es ergibt sich also die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit mit einem Grenzwert des Momentes bei unendlicher Verdünnung. Fuoss und Kirkwood konnten die von ihnen abgeleitete Formel mit ihren Messungen stützen.

Wir sind nicht sicher, ob gerade diese Erklärung die allein mögliche ist. Eine Entscheidung hängt jedoch davon ab, daß man den in Benzol gemessenen Wert bei unendlicher Verdünnung für das Moment der monomeren Gruppe auf Vakuum reduzieren könnte. Dies ist aber zur Zeit nicht sicher möglich (115).

III. Das System Benzylbenzoat/Polystyrol

Auch in diesem System weist bei den Substanzen, deren DK-Dispersion wir gemessen haben, die Differenz zwischen den gemessenen und den nach [32] berechneten Höhen der $\text{tg } \delta$ -Maxima darauf hin, daß Relaxationszeitverschmierung vorliegt. Tab. 21 stellt einige Beispiele zusammen:

III. 1) Überblick über die Form der Dispersionskurven

Die Meßkurven dieses Systems weichen zum Teil von dem früher beschriebenen, allgemeinen Typ der Dispersionskurven (116)

(114) Die Kompensation der Partialmomente im Makromolekül, soweit sie im Rahmen der Kettenbeweglichkeit möglich ist, ergibt sich aus rein statistischen Betrachtungen. Zur Berechnung von $\sqrt{g}$ wird dabei für die Mittelwertbildung von $\cos \gamma$ völlig freie Rotation um jede einzelne C—C-Bindung vorausgesetzt.

(115) Als Gruppenmoment der Acetatgruppe wird in der Literatur 1,81 D angegeben (Landolt-Börnstein 6. Aufl. Teil III, S. 508; L. G. Wesson, Tables of Dipole-Moments 1948). Der Wert entstammt DK-Messungen an verdünnten Lösungen von Äthylacetat in Benzol (K. L. Wolf und Gross). Da bei exzentrisch am Molekülrumpf befindlichem Partialdipol das in Lösungen bestimmte Moment i. a. kleiner als das Moment des freien Moleküls im Dampf ist, ist für das freie Molekül ein Dipolmoment $> 1,81$ zu erwarten. Erfahrungsgemäß zeigen die aus Lösungen in aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen bestimmten Momente die geringste Abweichung vom Moment des freien Moleküls. Dem entspricht z. B. der von Smyth und Walls bestimmte Wert für das Moment des in *n*-Heptan gelösten Äthylacetats: 2,00 D. Der einzige Wert aber, der in der Literatur für das Moment des gasförmigen Äthylacetats angegeben ist, 1,76 D (Zahn, Physik. Z. 33, 730 (1932)), widerspricht allen Erwartungen. Vgl. weiter: F. H. Müller, Physik. Z. 34, 689 (1933) und G. Klages und E. Klöppel, Z. Elektrochemie 57, 369 (1953).

Tabelle 21

Gemessene und berechnete Höhe des $\text{tg } \delta$ -Maximums

Substanz	Meßtemp. °C	Höhe des $\text{tg } \delta$ -Maximums gemessen	berechnet	
Reines Polystyrol	+125	0,0038	0,0070	Phenyl-dipol
24,54 Mol-% Benzylbenzoat + Polystyrol	—25	0,0285	0,216	Benzylbenzoat-Molek.
49,35 Mol-% Benzylbenzoat + Polystyrol	—25	etw. 0,11	0,336	

ab. Ihrer Auswertung sei daher eine qualitative Erläuterung ihrer besonderen Eigenarten vorangestellt.

III. 1a) Reines Polystyrol

Das Moment der im Polystyrol wirkenden polaren Gruppe, der Phenylgruppe, ist sehr klein (0,2 D, s. S. 37). Dementsprechend sind die maximalen $\text{tg } \delta$ -Werte — etwa $4 \cdot 10^{-3}$ — mehr als eine Größenordnung kleiner als die beim Polyvinylacetat beobachteten. Entsprechendes gilt für die Stufenhöhe der DK. Davon abgesehen entsprechen die ϵ' ($\log \nu$), $\text{tg } \delta$ ($\log \nu$) und $\text{tg } \delta(t)$ -Kurven qualitativ dem allgemeinen Typ, nur ist wegen der starken Ordinatenüberhöhung in der $\epsilon'(t)$ -Kurve der Abb. 23 der gewohnte Habitus etwas schwerer zu erkennen (117).

Die Variation von ϵ' als Funktion der Temperatur für reines Polystyrol wird primär vom Temperaturgang der Dichte des Materials bestimmt. Da sich der Temperaturverlauf der Dichte in der Temperaturabhängigkeit der DK im optischen Gebiet widerspiegelt, zeigt $\epsilon'(t)$ oberhalb und unterhalb der ET zunächst den gleichen Verlauf wie $n^2(t)$ (2 lineare Äste, die sich nahe bei der ET schneiden). Erst relativ weit oberhalb der bei 78,5° C liegenden ET setzt die DK-Dispersion ein, für 1 kHz etwa ab + 115° C. Die $\epsilon'(t)$ -Kurve nimmt hierdurch den in Abb. 23 gezeigten Verlauf an (118): Da die DK-Stufe sehr klein ist, ergibt sich nur bei hohen Frequenzen und Temperaturen ein eigentlicher DK-Anstieg mit der Temperatur.

(116) s. Broens und Müller, Dielektrisches Verhalten hochpolym. Mischsysteme Teil I. Koll. Z. 140, 121 (1955) S. 141 ff.

(117) Die polare Natur des Polystyrols auf Grund von $\text{tg } \delta$ -Maxima oberhalb der ET wurden übrigens erstmals von E. B. Baker beschrieben, der $\epsilon'(t)$ -Verlauf läßt jedoch bei seinen Meßgenauigkeiten keine Besonderheiten erkennen. E. B. Baker, Rev. Sci. Instr. 20, 716 (1949) und 22, 34 (1951).

(118) Die 1- und 10-kHz-Kurven der Abb. 23 sind fortlaufend durch Meßpunkte belegt, die 100-kHz-Kurve nur bis + 130° C.

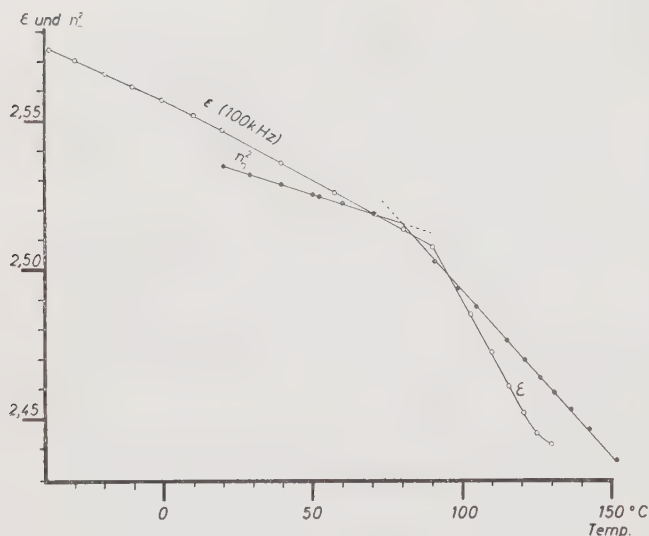


Abb. 51. ϵ und n_D^2 in Abhängigkeit von der Temperatur für reines Polystyrol

In Abb. 51 haben wir die oben erwähnten engen Beziehungen zwischen der Temperaturabhängigkeit der DK, der Dichte und dem Quadrat des Brechungsindex, dem sich also die kleine Dispersionsstufe überlagert, durch eine gemeinsame Darstellung von $\epsilon'(t)$ und $n_D^2(t)$ nochmals hervorgehoben. Uns erschien es wichtig, den Temperaturgang der DK durch diese unabhängige Messung von $n_D^2(t)$ sicherzustellen. Charakteristisch ist, daß sich die ET in beiden Kurven der Abb. 51 durch einen Knick bemerkbar macht.

Die Einfriertemperaturen für die beiden Größen fallen jedoch nicht exakt zusammen. Diese Tatsache, ebenso wie die verschiedenen Temperaturkoeffizienten, sind wahrscheinlich durch die unterschiedliche thermische Vorgeschichte (119) erklärbar. Die Differenz der Absolutwerte, $n_D^2 > \epsilon_\infty$, liegt übrigens innerhalb der Fehlergrenze der absoluten DK-Bestimmung.

III. 1b) Mischungen von Benzylbenzoat mit Polystyrol

Die Abweichungen der Dispersionskurven der Mischungen vom allgemeinen Typ sind durch die Anwesenheit von zwei Dipolgruppen im Mischungssystem, durch die Phenylgruppen und durch die Benzylbenzoatmoleküle, bedingt. Da das Moment der ersteren wesentlich kleiner als das der letzteren ist, treten die Anomalien in den Mischungen mit hohem Polystyrolgehalt besonders hervor. So zeigen die $\text{tg } \delta(t)$ -

119) Vergl. E. dazu: Jenckel, Kolloid-Z. 120, 160 (1951). — Man kennt Beobachtungen über die Abhängigkeit der ET von eingefrorenen Spannungen im Polystyrol (F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, 179 1941)). Solche eingefrorenen Spannungen infolge der nach Einfüllen in das Refraktometer erzeugten Orientierungen können sowohl die beobachteten ET-Differenzen erklären, wie auch wegen der Anisotropie verformter Proben den Absolutwert von n_D^2 etwas beeinflussen.

Kurven der Mischungen mit 6,38 und 10,92 Mol-% Benzylbenzoat zwei $\text{tg } \delta$ -Maxima. Davon ist in den Abb. 29 und 30 das Maximum bei hohen Temperaturen der Phenylgruppe, bei niedrigen Temperaturen dem Benzylbenzoat zuzuschreiben (120). Die $\text{tg } \delta(t)$ -Kurven der Abb. 31 zeigen für die Mischung mit 24,54 Mol-% Benzylbenzoat den Einfluß der Phenylgruppe nur noch als Schulter auf der den hohen Temperaturen zugewandten Seite der Kurven (121). Enthält die Mischung schließlich 49,35 Mol-% Benzylbenzoat, so ist das Maximum des Benzylbenzoats schon etwa dreißigmal größer als das der Phenylgruppe im reinen Polystyrol. In dieser Mischung lassen daher die $\text{tg } \delta(t)$ -Kurven die Wirkung des Phenyl-dipols nicht mehr erkennen.

Da die Dispersionsgebiete über der Temperatur verhältnismäßig weit auseinander liegen, sind die in unserem begrenzten Frequenzintervall gemessenen $\text{tg } \delta(\log \nu)$ -Kurven weniger aufschlußreich. Regelmäßig zeigt sich aber, daß die hochfrequente Seite der $\text{tg } \delta(\log \nu)$ -Kurven für die Phenylgruppe durch die Verluste des in der Mischung anwesenden Benzylbenzoats angehoben ist (s. Abb. 39 und 40). Umgekehrt bestimmt die Anwesenheit des Phenyl-dipols die Niederfrequenzseite der $\text{tg } \delta$ -Kurven der Abb. 42 und 43 mit, obwohl deren Verlauf hauptsächlich durch die Absorption des Benzylbenzoats bestimmt wird.

Auffallend ist schließlich, daß in den Abb. 29 und 30 die Maxima des Benzylbenzoats in den $\text{tg } \delta(t)$ -Kurven der Mischungen mit 6,38 und 10,92 Mol-% Benzylbenzoat kleiner als die Maxima der Phenylgruppe sind. Außerdem sind sie etwa zehnmal kleiner als die $\text{tg } \delta$ -Maxima des Benzylbenzoats in einer 24,54 Mol-% Benzylbenzoat enthaltenden Mischung (s. Abb. 31). Die außerordentliche Verkleinerung der Benzylbenzoatmaxima in den zuerst erwähnten Mischungen läßt sich nicht allein aus der Abnahme der Benzylbenzoat-Konzentration erklären, auch dann nicht, wenn die mit dem Übergang von 24,54 Mol-% zu 10,92 Mol-% Benzylbenzoat verbundene Verbreiterung des Verlaufs von

120) Wir bezeichnen der Kürze halber in Zukunft das bei der Relaxation der Orientierung der Benzylbenzoatmoleküle auftretende $\text{tg } \delta$ -Maximum als Maximum des Benzylbenzoats und sprechen sinngemäß ebenso von einem Maximum der Phenylgruppe.

121) Besonders deutlich bei der bei 178 kHz aufgenommenen Kurve.

tg δ über der Temperatur bzw. Frequenz mitberücksichtigt wird.

Dieser experimentelle Befund wird durch die in den einzelnen Mischungen verschiedene Temperaturlage der Relaxation der Orientierung der Benzylbenzoatmoleküle relativ zur ET erklärbar. Wir wissen, daß die Verluste der Benzylbenzoatmoleküle in den 6,38 bzw. 10,92 Mol-% Benzylbenzoat enthaltenden Mischungen unterhalb der bei +53,0° C bzw. +38,7° C liegenden ET gemessen wurden (Temperaturlage der tg δ -Maxima: -25° C bzw. etwa -40° C). Unterhalb der ET behindert jedoch die weitgehend fixierte hochpolymere Umgebung die Orientierung der Benzylbenzoatmoleküle. Es ist in diesen beiden Mischungen nur eine Teilorientierung der Benzylbenzoatmoleküle möglich. Die ET der Mischungen mit 24,54 und 49,35 Mol-% Benzylbenzoat wurden zwar nicht exakt bestimmt, da sie für das zur Verfügung stehende Refraktometer bei zu tiefen Temperaturen lagen. Wir müssen aber annehmen, daß die tg δ -Maxima bei diesen Mischungen oberhalb der ET gemessen wurden.

Eine Rechtfertigung dieser Annahme über die Temperaturlage der Dispersionsgebiete der Benzylbenzoatmoleküle relativ zur ET werden die später berechneten Aktivierungsenergien liefern, die ja ein anschauliches Maß für die Orientierungshemmungen darstellen.

Ein Blick auf die DK-Kurven zeigt, daß aus diesen, anders als aus den tg δ -Kurven, die Anwesenheit zweier polarer Komponenten in den Mischungen nur schwer zu erkennen ist. Getrennte DK-Stufen treten nicht auf. Vergleicht man in den Abb. 23, 24 und 25 den Temperaturverlauf der DK des reinen Polystyrols mit dem der Mischungen, die 6,38 bzw. 10,92 Mol-% Benzylbenzoat enthalten, so erkennt man unterhalb der ET die Anwesenheit des Benzylbenzoats daran, daß, anders als beim reinen Polystyrol, in den Mischungen die $\epsilon'(t)$ -Kurven nicht mehr zusammenfallen. Oberhalb der ET ist in den Mischungen das der Relaxation des Phenyl dipols entsprechende Dispersionsgebiet auseinandergezogen. Der Gesamtverlauf der $\epsilon'(t)$ -Kurven der erwähnten Mischungen ähnelt dem vom reinen Polystyrol her bekannten. Ein Knick tritt in den $\epsilon'(t)$ -Kurven bei der ET nicht mehr auf, jedoch ist vor allem bei den höchsten Frequenzen etwas unterhalb bzw. oberhalb der ET die Neigung der $\epsilon'(t)$ -Kurven sehr verschieden.

In den Mischungen mit höherem Benzylbenzoatgehalt entspricht die Stufenkurve der DK-Dispersion der Relaxation der Orientierung der Benzylbenzoatmoleküle (s. Abb. 26, 27, 36 und 37).

III. 2) Berechnung und Diskussion der Aktivierungsenergien

In diesem System ist die Berechnung der Aktivierungsenergien für drei verschiedene Relaxationsprozesse erforderlich: Für die Orientierung des Phenyl dipols und für die der Benzylbenzoatmoleküle erstens unterhalb und zweitens oberhalb der ET.

III. 2a) Berechnung und Diskussion der Aktivierungsenergien für die Orientierung des Phenyl Dipols

Aus den Abb. 38, 39 und 40 ergeben sich die Aktivierungsenergien für die Orientierung des Phenyl dipols im reinen Polystyrol und in den Mischungen mit 6,38 und 10,92 Mol-% Benzylbenzoat.

Trotz der Anwesenheit von polarem Benzylbenzoat dürfte das Verfahren auch bei diesen Mischungen noch ohne vorherige Entzerrung der Meßkurven anwendbar sein; denn nach den Abb. 29 und 30 liegen in den Mischungen die Dispersionsgebiete der Phenylgruppe und des Orientierungsanteils des Benzylbenzoats unterhalb der ET so weit auseinander, daß die tg δ -Maxima der Phenylgruppe noch den Schwerpunkt der fraglichen Relaxationszeit-Gruppe ausreichend genau erfassen.

Tabelle 22

Aktivierungsenergien für die Orientierung des Phenyl dipols im reinen Polystyrol und in Mischungen, die neben Polystyrol 6,38 bzw. 10,92 Mol-% Benzylbenzoat enthalten

	Mol-% Polystyrol			
	100,0	93,6	89,1	
$\log \omega_m$	-4,35	+0,382	+1,31 ₃	(bei +65° C)
ΔE_{exp}^*	78,8	62,9	57,9	kcal/Mol
ΔH^*	78,1	62,2	57,2	} kcal/Mol
$T \Delta S^*$	51,5	42,9	39,4	
ΔG^*	26,6	19,3	17,8	
Fehler in ΔE_{exp}^*	1,4	1,4	1,3	kcal/Mol

Abb. 46, S. 22, zeigt den linearen Verlauf von $\log \omega_m (1/T)$ für die drei Substanzen. Aus der Neigung der Geraden wurde ΔE_{exp}^* bestimmt. Die Auswertung des vorexponentiellen Faktors in (35) auf $T \Delta S^*$ erfolgte mit $f = 1$, eine Annahme, die bei der Kleinheit der DK-Stufe zutrifft (122). Tab. 22 gibt die Ergebnisse der Rechnung wieder.

Aus der konstanten Neigung der entsprechenden $\log \omega_m (1/T)$ -Geraden folgt die

122) Wenn man in [35] f nach Debye ansetzt, so weicht f von eins um weniger als 1% ab.

Temperaturkonstanz der Aktivierungsenthalpien auch für die hier betrachteten Mischungen. Aus Tab. 22 folgt weiter, daß alle Aktivierungsgrößen — analog wie im System Polyvinylacetat/Diphenylmethan — bei Zusatz niedermolekularer Substanz abnehmen, und ebenso wie früher schließen wir aus den großen Aktivierungsentropien auf Umgruppierungen, die jeweils eine Umgebung des betrachteten Partialdipols unter Mitbeteiligung der hochpolymeren Ketten betreffen. Jedoch fällt auf, daß die Aktivierungsgrößen für die Orientierung der Phenylgruppe größer sind als für die Orientierung der Acetatgruppe.

III. 2b) Berechnung der Aktivierungsenergien für die Orientierung der Benzylbenzoatmoleküle oberhalb der ET

Aus Abb. 46 folgt auch für die Mischungen mit 49,4 und 24,5 Mol-% Benzylbenzoat aus dem linearen Verlauf von $\log \omega_m (1/T)$ in bekannter Weise die Temperaturunabhängigkeit der Aktivierungsenthalpien. Die für -25°C berechneten Aktivierungsenergien sind in Tab. 23 zusammengestellt.

Tabelle 23 (123)

Aktivierungsenergien für die Orientierung der Benzylbenzoatmoleküle oberhalb der ET in Abhängigkeit vom Benzylbenzoatgehalt
Bezugstemperatur: $-25,0^\circ\text{C}$

	Mol-% Benzylbenzoat	
	49,35	24,54
ϵ_s	4,96 ₂	3,98 ₆
n_D^2	2,5653	2,5996
$\log \omega_m$	7,61	3,45
ΔE_{exp}^*	39,6	45,8
ΔH^*	39,1	45,3
$T \Delta S^*$	34,3	34,8
ΔG^*	4,8	10,5
Fehler in ΔE_{exp}^*	1,7	2,0
$\log \omega_m$	16,9	14,2 extrapoliert auf $+65^\circ\text{C}$

In Tab. 23 sind auch die auf $+65^\circ\text{C}$ extrapolierten Werte für $\log \omega_m$ aufgenommen. Da aber eine Temperaturunabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie bei Extrapolation über einen so großen Temperaturbereich a priori nicht sicher erwartet werden kann, sind die Aktivierungsenergien für das tatsächlich gemessene Dispersionsgebiet angegeben.

Die Größenordnung der Aktivierungsenergien für die Orientierung der niedermolekularen Moleküle in einer Mischung mit hochpolymerer Substanz oberhalb der

123) Im vorexponentiellen Faktor der Gl. [35] wurde f nach Debye angesetzt.

ET ist also durchaus vergleichbar mit der Größe der Aktivierungsenergien für die Orientierung polarer Gruppen, die an die hochpolymeren Ketten valenzmäßig gebunden sind. Es wird oberhalb der ET bei der Orientierung der kleinen Benzylbenzoatmoleküle offenbar die Umgebung des Dipols in gleicher Weise in Mitleidenchaft gezogen. Auch die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie gleicht der bei der Relaxation polarer Hochpolymerer beobachteten. Sie nimmt mit steigender Konzentration an hochpolymerer Substanz zu. Die Aktivierungsentropie bleibt jedoch, anders als bei kettengebundenen polaren Gruppen, fast konstant. Zu einer eingehenden Diskussion reichen die vorliegenden Daten, die zudem nur den mittleren Konzentrationsbereich betreffen, nicht aus.

III. 2c) Berechnung der Aktivierungsenergien für die Teilorientierungen der Benzylbenzoatmoleküle unterhalb der ET

Nur bei der Mischung mit 10,92 Mol-% Benzylbenzoat genügen die Meßdaten zur Berechnung der Aktivierungsenergien. Tabelle 24 stellt die Ergebnisse zusammen. Zur Auswertung des vorexponentiellen Faktors in [35] wird für f wieder der Wert eins angesetzt.

Tabelle 24

Aktivierungsenergien für die Teilorientierung der Benzylbenzoatmoleküle in einer 10,92 Mol-% Benzylbenzoat enthaltenden Mischung bei -25°C (124)

$\log \omega_m$	=	6,6
ΔE_{exp}^*	=	6,6 kcal/Mol $\pm 1,4$ kcal/Mol
ΔH^*	=	6,1 kcal/Mol
$T \Delta S^*$	=	-0,8 kcal/Mol
G^*	=	6,9 kcal/Mol

Die Daten der Tab. 24 können im wesentlichen nur einen Begriff von der Größenordnung der hier auftretenden Aktivierungsenergien geben. Es bestätigt sich die frühere Annahme (s. S. 33), daß in den Mischungen mit 10,92 und 6,38 Mol-% Benzylbenzoat unterhalb der ET eventuell nur Teilorientierungen des Benzylbenzoatmoleküls stattfinden. Bei fixierter hochpolymerer Umgebung können sich die Dipole nur begrenzt orientieren, der freien Rotation des ganzen Benzylbenzoatmoleküls stehen starke sterische Hinderungen

124) Für die Darstellung von $\log \omega_m (1/T)$ standen nur drei Meßwerte zur Verfügung. Durch sie wurde eine Gerade mittlerer Neigung gelegt, der die Werte der Tab. 24 entsprechen.

im Wege. Dagegen bestehen leichter Umordnungsmöglichkeiten für Teile des Moleküls (125). Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den am reinen Polyvinylacetat beobachteten Teilorientierungen der Acetatgruppe unterhalb der ET.

Die gleiche Größenordnung für die Aktivierungsgrößen ergibt sich aus Messungen von Plessner und Richards (126), die für die Orientierung von Dioctyl-phthalat, das zu 2 Gewichtsprozenten in Polystyrol gelöst war, unterhalb der ET eine Aktivierungsenthalpie von etwa 5 kcal/Mol bestimmten.

III. 3) Berechnung der Dipolmomente

D. III. 3a) Berechnung des Dipolmomentes des Benzylbenzoatmoleküls aus Messungen an reinem Benzylbenzoat und konzentrierten Mischungen von Benzylbenzoat mit Polystyrol

Als Grundlage für unsere Rechnungen entnehmen wir graphischen Darstellungen von ϵ' ($1/T$), $n_D(t)$ und $d(t)$, die einen linearen Verlauf zeigen, die Werte der DK, des Brechungsindex und der Dichte bei gleichen Temperaturen (Tab. 25). Die weitere Auswertung erfolgte dann nach Gl. [46] bzw. [47], denen die schon früher erwähnten Annahmen zugrunde liegen. Insbesondere zeigt Abb. 52 die für Gl. [47] vorausgesetzte Additivität der Molvolumina gemäß Gl. [48]. Die Molvolumina der Mischung mit 25,54 Mol-% Benzylbenzoat, deren Dichte nicht gemessen wurde, ließ sich aus Abb. 52 extrapolieren.

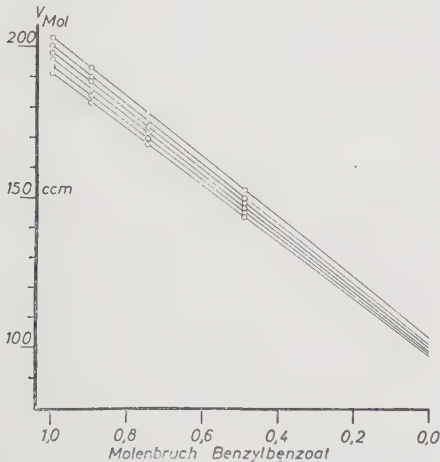


Abb. 52. Molvolumina von Benzylbenzoat/Polystyrolmischungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei 30, 45, 60, 75, 90 und 135° C. (Parameter der obersten Geraden: + 135° C)

125) Das freie Benzylbenzoatmolekül besitzt wahrscheinlich freie Drehbarkeit um die von der CH₂-Gruppe zur Phenyl- bzw. Benzoat-Gruppe weisenden C—C-Bindungen. Wie weit im freien Molekül die entsprechende Rotation angeregt ist, ist allerdings nicht bekannt.

126) Plessner, K. W. und R. R. Richards, Trans. Faraday Soc. 42 A, 206 (1947).

Tabelle 25

DK, Brechungsindices und Dichten von Benzylbenzoat/Polystyrol-Mischungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen

Temp.		Mol-% Benzylbenzoat				
		100,0	89,76	74,94	49,35	24,54
30° C	DK	5,275	5,123	4,887	4,325	3,581
	n_D	1,5647	1,5670	1,5711	1,5791	1,5904
	d	1,1098	1,1077	1,1044	1,0979	
45° C	DK	5,077	4,945	4,725	4,189	3,494
	n_D	1,5583	1,5610	1,5698	1,5730	1,5444
	d	1,0971	1,0951	1,0920	1,0861	
60° C	DK	4,897	4,781	4,577	4,066	3,416
	n_D	1,5519	1,5549	1,5586	1,5668	1,5784
	d	1,0844	1,0826	1,0797	1,0742	
75° C	DK	4,733	4,633	4,442	3,962	3,344
	n_D	1,5455	1,5488	1,5523	1,5607	1,5724
	d	1,0717	1,0701	1,0673	1,0623	
90° C	DK	4,582	4,496	4,318	3,850	3,278
	n_D	1,5391	1,5427	1,5460	1,5546	1,5664
	d	1,0590	1,0575	1,0550	1,0505	

Fehler: $\Delta \epsilon_s/\epsilon_s = 1,05 \cdot 10^{-2}$; $\Delta n_D/n_D = 1,06 \cdot 10^{-4}$; $\Delta d/d = 1,9 \cdot 10^{-4}$. $\Delta t = 0,1^\circ \text{ C}$, $\Delta (100 \cdot x_2) \simeq 0,1$.

Tabelle 26

Dipolmoment des Benzylbenzoats bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen

Temp.		Mol-% Benzylbenzoat				
		100,0	89,76	74,94	49,35	24,54
30° C		1,81 ₉	1,83 ₃	1,84 ₃	1,84 ₉	1,85 ₅
45° C		1,83 ₉	1,84 ₅	1,84 ₃	1,85 ₇	1,85 ₉
60° C		1,84 ₈	1,85 ₆	1,86 ₈	1,86 ₆	1,86 ₅
75° C		1,85 ₈	1,86 ₈	1,88 ₀	1,87 ₇	1,87 ₃
90° C		1,86 ₇	1,88 ₀	1,89 ₃	1,88 ₁	1,88 ₂

$\mu_{30} - \mu_{30}$ 0,048 0,047 0,050 0,032 0,027 D

Fehler: Zufällige Fehler bei gleichen Konzentrationen: Maximal 0,023 D;

Konzentrationsabhängige, systematische Fehler:
Bei 24,54 Mol-% maximal — 0,032 D.

Aus DK-Messungen an verdünnten Lösungen entnehmen die folgenden, in der Literatur verzeichneten Werte des Dipolmomentes von Benzylbenzoat, die mit dem bei ihrer Bestimmung verwandten Lösungsmittel wiedergegeben sind: 2,08 (Dekalin), 1,90 (Dekalin), 1,89 (Cymol) (127). Eigene Messungen an

127) Landolt-Börnstein, loc. cit., S. 434. Der erste Wert wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation bestimmt. Alle Werte stammen von Bretscher, Phys. Z. 32, 765 (1931).

verdünnten Lösungen in Benzol, durchgeführt von E. Jung, ergaben den Wert: $\mu = 1,99 \pm 0,01_8$ (128).

Tab. 26 zeigt einen systematischen Anstieg des Dipolmomentes sowohl

mit sinkendem Benzylbenzoat-Gehalt

als auch

mit steigender Temperatur (s. Werte für $\mu_{90} - \mu_{30}$ in Tab. 26).

Die erste Erscheinung beruht jedoch auf einem systematischen, konzentrationsabhängigen Fehler, der sich dem für gleiche Konzentrationen berechneten zufälligen Fehler überlagert. Es handelt sich um die gleichen Gründe, aus denen der in Tab. 19 die Werte bei hohen Diphenylmethan-Konzentrationen nicht als reell angesehen werden konnten: Die unpolare Komponente der Mischung ist nicht streng unpolar. Daher verursacht die Berechnung der Dipolmomente nach der nur für Mischungen polarer Substanzen mit streng unpolarem Lösungsmittel gültigen Gl. [47] einen Fehler, der mit der Konzentration des nicht völlig unpolaren Lösungsmittels wächst. Die Größe des Fehlers läßt sich jedoch abschätzen.

Es gilt:

$$\Delta \mu_2^2 = -r \cdot \frac{1 - x_2}{x_2} \cdot \mu_1^2 \quad [56]$$

mit:

(128) Nachfolgende Tabelle stellt die zur Berechnung des Dipolmomentes verwandten Daten zusammen:

DK, Dichten und Brechungsindices verdünnter Lösungen von Benzylbenzoat in Benzol
Meßtemperatur + 25,0° C

Mol-% Benzyl- benzoat	ϵ_{12}	d	n_D	n_D^2
0,00000	2,27280	0,87348	1,4977	2,2421
0,0942	2,27924	0,87397	1,4979	2,2437
0,3262	2,29203	0,87521	1,4981	2,2442
0,9370	2,32650	0,87846	1,4992	2,2476
100,0		1,1140	1,5668	2,4548

Fehler: 0,0008 0,00003 0,0001

Durch graphische Darstellungen bestimmten wir:

$$(\partial \epsilon_{12} / \partial x_2)_{x_2=0} = 5,92 \pm 0,067 \text{ und}$$

$$(\partial d_{12} / \partial x_2)_{x_2=0} = 0,527 \pm 0,006 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

(Zur Indizierung vorstehender und folgender Größen s. S. 29 ff.) Nach Formel [50] ergibt sich:

$$P_{2x_2 \rightarrow 0} = 143,0 \text{ ccm} \pm 1,2 \text{ ccm, und weiter}$$

$$R_{2x_2=1} = 62,22 \pm 0,01_4 \text{ ccm; } P_{0r_2 x_2 \rightarrow 0} = 81,1 \pm 1,2 \text{ ccm.}$$

Aus der Orientierungspolarisation folgt dann das oben angegebene Dipolmoment: $\mu = 1,99 \text{ D} \pm 0,01_8 \text{ D}$.

$$r = \frac{(n_1^2 + 2)^2 (2 \epsilon_{12} + n_2^2)^2}{(n_2^2 + 2)^2 (2 \epsilon_{12} + n_1^2)^2} \approx 1 \quad [57]$$

(Index 1 = Polystyrol; Index 2 = Benzylbenzoat; Index 12 = Mischung.)

$|\Delta \mu_2^2|$ steigt also mit $x_1 = 1 - x_2$ an. Für 100 · $x_2 = 24,54$ Mol-% haben wir in Tab. 26 den größten systematischen Fehler zu erwarten. In diesem Falle ergibt sich mit den Werten bei 90° C und mit $\mu_1 = 0,2 \text{ D}$:

$$\mu_{2\text{berechnet}} - \sqrt{\mu_{2\text{berechnet}}^2 - \Delta \mu_2^2} = |\Delta \mu_2| = 0,032 \text{ D}$$

$$\Delta \mu_2 = -0,032 \text{ D}.$$

Berücksichtigen wir also nach Gl. [56] und [57] diesen systematischen Fehler, so ergibt sich, daß bei gleicher Temperatur das berechnete Dipolmoment als konzentrationsunabhängig anzusehen ist. Die bei ein und derselben Temperatur noch verbleibende Streuung der Momentwerte liegt innerhalb der Grenzen für die zufälligen Fehler.

Der nach Tab. 26 festzustellende Anstieg des Dipolmomentes mit der Temperatur übersteigt dagegen bei jeder Konzentration den maximalen zufälligen Fehler. Eine weitergehende Aussage ist allerdings in Anbetracht der Fehlergröße kaum möglich. Man könnte versucht sein, die festgestellte Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes durch eine temperaturveränderliche Nahordnung im Sinne der Kirkwood'schen Theorie zu deuten. Die dann zu erwartende gleichzeitige Konzentrationsabhängigkeit der Nahordnung war innerhalb der Fehlergrenzen durch die Berechnung der Dipolmomente, wie eben gezeigt, nicht nachzuweisen.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit besteht in der Annahme einer nicht völlig freien inneren Rotation der Molekülteile gegeneinander, die durch Temperatursteigerung stärker angeregt wird. Zu einer genaueren Beurteilung müßten jedoch Messungen an Benzylbenzoat-Dampf bei niedrigem Druck und hoher Temperatur vorliegen.

III. 3b) Berechnung des Dipolmomentes der Phenylgruppe aus den Messungen an reinem Polystyrol

Wir haben bei den Berechnungen der Momentwerte die Stufenhöhe der DK-Dispersion $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ aus voneinander unabhängigen Bestimmungen der DK und des Brechungsindex bei gleicher Temperatur entnommen. Wir können derart verfahren, wenn der Fehler der absoluten DK-Bestimmung — etwa 1% — klein gegenüber der Differenz $\epsilon_s - n_D^2$ ist. Bei reinem Polystyrol ist dies nicht mehr der Fall. Bei einer DK von $\sim 2,5$ beträgt der Fehler $\sim 0,025$ und die Stufenhöhe (Abb. 33) $\sim 0,034$. Wir haben daher versucht, hier die größere Relativgenauigkeit unserer Messungen an einer einmal in den Meßkondensator eingefüllten

Substanz auszunutzen und die Stufenhöhe $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ unmittelbar den Dispersionsmessungen zu entnehmen.

Wie aber ein Vergleich der $\operatorname{tg} \delta (\log \nu)$ -Kurven der Abb. 38 mit den $\varepsilon' (\log \nu)$ -Kurven der Abb. 33 bei gleichen Temperaturen zeigt, durchläuft $\varepsilon' (\log \nu)$ bei keiner Temperatur die volle Stufenhöhe. Man erkennt das daran, daß die zugehörigen $\operatorname{tg} \delta (\log \nu)$ -Kurven für keine Temperatur bei kleinen $\operatorname{tg} \delta$ -Werten beginnen und enden. Wenn wir also ε_s und ε_∞ aus den Werten einer $\varepsilon' (\log \nu)$ -Kurve bei niedrigen und hohen Frequenzen bestimmen, so wird ihre Differenz etwas kleiner als die wahre Stufenhöhe sein (unterer Grenzwert).

Eine weitere Möglichkeit, $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ zu bestimmen, besteht darin, die Fläche unter einer vollständigen $\operatorname{tg} \delta (\log \nu)$ -Kurve durch Integration zu bestimmen. Der Wert des Integrals hängt nach Gl. [34] mit der Stufenhöhe zusammen. Wir haben daher versucht, durch eine reduzierte Darstellung eine vollständige $\operatorname{tg} \delta (\log \nu)$ -Kurve zu erhalten. Wie Abb. 53 zeigt, gelingt dies nicht ganz. Da jedoch bei hohen Frequenzen der Anfang des (punktiert gezeichneten) extrapolierten Kurvenzuges den $\operatorname{tg} \delta$ -Verlauf noch weitgehend richtig wiedergibt und da mit zunehmender Entfernung von dem durch Meßwerte belegten Kurvenverlauf der Flächenzuwachs immer geringer wird, schätzen wir den Fehler der so und mit Hilfe von [34] bestimmten Stufenhöhe auf etwa 5% (129).

In Tab. 29 sind die aus verschiedenen Meßkurven entnommenen und die nach Gl. [34] aus Abb. 53 bestimmten Stufenhöhen zusammengestellt.

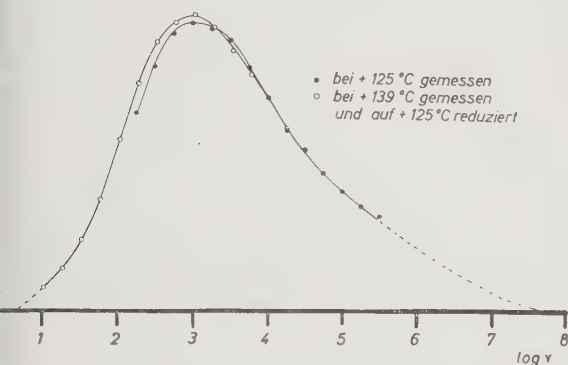


Abb. 53. Reduzierte Darstellung von $\operatorname{tg} \delta$ bei 125°C für reines Polystyrol

129) Abgesehen von dem durch die Extrapolation bedingten Fehler sind gegen eine reduzierte Darstellung die schon früher geäußerten Bedenken geltend zu machen (s. S. 25 ff.). Wir haben daher Abb. 53 nicht durch weitere reduzierte Kurvenzüge vervollständigt, sondern die Extrapolation vorgezogen. Man überlegt leicht, daß in einer reduzierten Darstellung die Fläche unter der reduzierten Gesamtkurve zu groß ausfallen muß: Die bei $+139^\circ \text{C}$ gemessene Kurve würde bei ihrer Ursprungstemperatur einen nach hohen Frequenzen symmetrischeren Verlauf nehmen und eine kleinere Fläche umranden als ihre Fortsetzung in Abb. 53 durch einen bei tieferer Temperatur gemessenen Kurvenzug. Die Integration der reduzierten Kurve und die Auswertung des Integrals nach [34] liefert sozusagen einen oberen Grenzwert für $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$.

Tabelle 29

Stufenhöhe der DK-Dispersion des reinen Polystyrols

Temp.	ε_s	ε_∞	n_D^2	$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ aus $\varepsilon' (\log \nu)$	$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ aus $\operatorname{tg} \delta (\log \nu)$
$125,0^\circ \text{C}$	2,4775	2,4330	2,4646	0,0345	0,0376
$129,8^\circ \text{C}$	2,4725	2,4391		0,0334	
$134,5^\circ \text{C}$	2,4705	2,4363		0,0342	

Fehler: $d\varepsilon_\infty = d\varepsilon_s = 1,28\%$, $d(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ maximal $= 8,25\%$

In Tab. 29 wurde der Wert $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ aus $\operatorname{tg} \delta (\log \nu)$ mit $\varepsilon_s = 2,4775$ berechnet. Die Werte für ε_∞ und ε_s sind, wie ein Vergleich mit n_D^2 zeigt, absolut zumindest um 1,28% falsch, da $\varepsilon_\infty < n_D^2$.

Mit $\varepsilon_s = 2,4775$ und $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = 0,0376$ berechneten wir nach [46] das Dipolmoment. Das Molvolumen des Polystyrols extrapolierten wir aus Abb. 52 zu: 103 cm.

Es ergibt sich schließlich ein Dipolmoment für den Phenylrest von

$$\mu = 0,20 \pm 0,01_1 D \text{ (5,7\% Fehler).}$$

Baker berechnete: $\mu = 0,2 D$ (130).

Das Dipolmoment von Toluol (zum Vergleich) beträgt nach Messungen von Whiffen und Thompson (131): $\mu = 0,30 D$.

Die Übereinstimmung mit dem von Baker bestimmten Wert ist befriedigend. Der Vergleich mit dem Moment des Toluols zeigt die bekannte Verkleinerung des Momentes der wirksamen Gruppe in einem Hochpolymeren durch partielle Kompensation der Momente der benachbarten monomeren Gruppen.

E. Vergleichende Schlußbemerkungen

Zum Abschluß sei nochmals ein Vergleich der beiden Systeme in bezug auf ihr dielektrisches Verhalten zusammengestellt.

I. Ergebnisse der Dispersionsmessungen

Bei hohen bis mittleren Konzentrationen der Hochpolymeren ließ sich in beiden Systemen ein wesentlicher Teil des Dispersionsgebietes über der Temperatur und Frequenz mit der entwickelten Meßanordnung erfassen. Dabei zeigte sich, daß keine einzige der gemessenen Dispersionskurven sich mit Hilfe einer einfachen Debye-Funktion darstellen läßt. Es lagen stets Relaxationszeitverschmierungen vor. Da der Frequenzbereich begrenzt ist, ließ sich auch keine exakte Relaxationsschmierverteilung für eine der Substanzen ableiten.

130) Baker, E. D., R. P. Auty und G. J. Ritenour, J. Chem. Physics **21**, 189 (1953).

131) Whiffen, D. H. und H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. **42 A**, 114 (1947).

Reduzierte Darstellungen ergaben, daß mit ihrer Hilfe nicht der Mangel des begrenzten Frequenzbereiches zu eliminieren war, daß vielmehr die Dispersionskurven bei Temperaturerhöhung verändert, symmetriert werden. Diese Tatsache wurde durch das Selektionsprinzip qualitativ erklärt: Von einer vorgegebenen Verteilung von Einstell-Prozessen bleiben bei höheren Temperaturen nur die Prozesse mit großer Aktivierungsenergie orientierungshemmend. Aus reduzierten Darstellungen sind also exakte Relaxationszeitverteilungen im allgemeinen nicht ableitbar.

Betrachten wir nun zuerst nur die Orientierung der valenzmäßig an die hochpolymeren Ketten gebundenen Acetat- bzw. Phenylgruppen oberhalb der ET. Zusatz niedermolekularer Substanz, gleichgültig ob polar oder unpolar, verschiebt stets den Schwerpunkt der Relaxationszeitverteilung bei gleichen Temperaturen zu höheren Frequenzen, entsprechend der Erniedrigung der ET. Gleichzeitig verbreitert sich das Dispersionsgebiet über Frequenz und Temperatur. In beiden Systemen besteht bei höheren Frequenzen die wesentliche Orientierungshemmung in der begrenzten Beweglichkeit der hochpolymeren Ketten. Durch den Zusatz niedermolekularer Substanz wird offensichtlich die Kettenbeweglichkeit in gewissem Rahmen erleichtert. Dadurch können mit den nun verkleinerten Orientierungshemmungen zunehmend solche Prozesse konkurrieren, deren Aktivierungsenergie klein, deren Relaxationszeiten also kurz sind. Daher verbreitern sich bei Verdünnung des Hochpolymeren die Frequenzdispersionskurven vor allem nach hohen Frequenzen hin.

Quantitativ ließ sich die Erleichterung der Orientierung bei Zusatz niedermolekularer Substanz an der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergien verfolgen. Sie nehmen in beiden Systemen mit der Konzentration des Hochpolymeren ab. Ferner ergab sich, daß die Aktivierungsenergie für die Orientierung der Phenyl-dipole in äquimolaren Mischungen größer als die für die Orientierung der Acetatgruppen ist.

Vergleichen wir nun die Orientierung kleiner Moleküle in hochpolymerer Umgebung mit der von polaren Gruppen eines Hochpolymeren und beschränken wir uns zunächst auf die Orientierung der Benzylbenzoatmoleküle und die der Acetatgruppen

im Polyvinylacetat bei Temperaturen oberhalb der ET. In beiden Fällen sind die Aktivierungsenergien von gleicher Größenordnung. Außerdem nehmen sie jeweils bei Erhöhung der Konzentration des Hochpolymeren zu. Die Umgruppierung hochpolymerer Umgebung im Aktivierungsprozeß in beiden Fällen einerseits und die Erschwerung dieser Umgruppierungen bei Konzentrationserhöhung des Hochpolymeren andererseits erklärt diese Analogien. Die Konzentrationsabhängigkeit der Breite des Dispersionsgebietes über Temperatur und Frequenz ist jedoch gegenläufig: Wird die Konzentration der hochpolymeren Substanz vergrößert, so nimmt die Breite des Dispersionsgebietes im System Polyvinylacetat/Diphenylmethan ab. Im anderen System dagegen nimmt sie zu. Das wird wahrscheinlich zum Teil dadurch verursacht, daß im System Benzylbenzoat/Polystyrol mit steigender Polystyrolkonzentration die Dispersionsgebiete der Phenyl- und der Benzoatgruppe einander stärker beeinflussen.

Schließlich haben wir in beiden Systemen an geeigneten Mischungen auch unterhalb der ET die Relaxation von Teilorientierungen beobachtet. Bei fixierter hochpolymerer Umgebung können sich die Acetatgruppen noch etwas orientieren, da sie sich in begrenztem Bereich um die an der hochpolymeren Kette angreifende Sauerstoffbindung drehen können. Auch Teile des Benzylbenzoatmoleküls können sich unterhalb der ET offensichtlich noch umlagern. Die Aktivierungsenergien oberhalb und unterhalb der ET unterscheiden sich ihrer Größenordnung nach von den anderen bisher besprochenen: Die Orientierungsprozesse sind also ganz verschiedenartig.

II. Anwendbarkeit der Feldtheorien von Onsager und Kirkwood

Im System Benzylbenzoat/Polystyrol gestattete die Onsagersche Theorie die Berechnung eines bei jeder Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen konzentrationsunabhängigen Dipolmomentes. Die Temperaturabhängigkeit übersteigt zwar die Fehlergrenze, muß jedoch nicht unbedingt auf einem nicht mit der Onsagertheorie erfaßbaren Feldeffekt beruhen. Die Vorstellungen, die der Berechnung des inneren Feldes nach Onsager zugrunde lagen, beschreiben daher mit ausreichender Nähe-

rung die tatsächlichen Verhältnisse für dieses System: Kleines polares Molekül in hochpolymerer Umgebung.

Im System Polyvinylacetat/Diphenylmethan liefert dagegen erst eine verbesserte Feldtheorie, etwa die Berücksichtigung einer speziellen Nahordnung nach Kirkwood, eine Erklärung für die starke Konzentrationsabhängigkeit der nach Onsager berechneten Dipolmomente.

Zusammenfassung

In einer Wechselstrombrücke wurden im Frequenzbereich 178 Hz bis 316 kHz ϵ' und $\tan \delta$ der beiden Systeme

Polyvinylacetat/Diphenylmethan,
Benzylbenzoat/Polystyrol

zwischen -50 und $+150^\circ\text{C}$ gemessen. Die Messungen erstrecken sich über den ganzen Konzentrationsbereich.

Bei hohen bis mittleren Konzentrationen der Hochpolymeren ließ sich in beiden Systemen ein wesentlicher Teil des Dispersionsgebietes über der Temperatur und Frequenz erfassen. Die Dispersionskurven keiner der gemessenen Substanzen entsprechen einer einfachen Debye-Funktion. Es lagen stets Relaxationszeitverteilungen vor. Verteilungsfunktionen konnten wegen des zu engen Frequenzbereiches nicht abgeleitet werden. Reduzierte Darstellungen lassen erkennen, daß die Dispersionskurven durch Temperaturerhöhung symmetriert werden, da von einer vorgegebenen Verteilung bei höheren Temperaturen nur Einstellprozesse mit großer Aktivierungsenergie orientierungshemmend bleiben. (Selektionsprinzip.)

Zusatz niedermolekularer, polarer oder unpolarer Substanz erniedrigt in beiden Systemen die Einfrier-temperatur (ET) und verbreitert die Dispersionsgebiete der Phenyl- bzw. Acetatgruppen über Temperatur und Frequenz. Die berechneten Aktivierungsenergien zeigen, daß gleichzeitig die Orientierung der Phenyl- bzw. Acetatgruppen erleichtert wurde. Da die wesentliche Hemmung für ihre Orientierung oberhalb der ET in der nur begrenzten Beweglichkeit der hochpolymeren Kette besteht und da die beim Polystyrol gefundenen Aktivierungsenergien in äquimolaren Mischungen größer als die vom Polyvinylacetat benötigten sind, ist zu folgern, daß die Kettenbeweglichkeit im Polyvinylacetat größer als im Polystyrol ist.

Die Orientierung der polaren, niedermolekularen Benzylbenzoatmoleküle wird durch Zusatz hochpoly-

merer Substanz stark behindert. Da die Aktivierungsenergien für ihre Orientierung von gleicher Größenordnung sind wie die oben erwähnten, muß man auch in diesem Falle eine Mitbeteiligung der hochpolymeren Umgebung am Orientierungsprozeß annehmen.

Unterhalb der ET sind noch Orientierungen der Acetatgruppen bzw. der Benzylbenzoatmoleküle in sterisch begrenztem Bereich möglich und geben Anlaß zu größenordnungsmäßig niedrigeren Verlusten. Ihnen entsprechen, da zur Überwindung andersartiger Orientierungshemmungen benötigt, wesentlich kleinere Aktivierungsenergien.

Die Dipolmomentberechnungen nach Onsager ergaben im System Benzylbenzoat/Polystyrol konzentrationsunabhängige und nur so wenig temperaturabhängige Momente, daß der Onsagersche Feldansatz mit ausreichender Näherung auf dieses System anwendbar erscheint.

Im System Polyvinylacetat/Diphenylmethan lieferte dagegen erst die Berücksichtigung der Kettenkopplung (Nahordnung) nach Kirkwood eine wenigstens qualitative Erklärung für die Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1950 – 54 in der Abteilung für Hochpolymere, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn, durchgeführt. Sie wurde ermöglicht durch Mittel, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Arbeitsgemeinschaft der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) und aus dem ECA-Fonds zur Verfügung gestellt wurden. Allen diesen Institutionen sei hiermit verbindlichst gedankt.

Der eine von uns (O. Broens) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft außerdem für ein Forschungs-Stipendium.

Schließlich sei den Firmen: Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, sowie Dr. Alexander Wacker GmbH., München, für die Überlassung von Substanzen verbindlichst gedankt.

Aus dem Department of Chemistry University of Allahabad, Allahabad, India

Über die Fällung wäßrigen Oxydes aus einer Zinksulfatlösung I*)

Von Kali Charan Varshney, Arun K. Dey und Satyeshwar Ghosh

(Eingegangen am 8. Mai 1954)

Nach Britton fällen 1,53 Äquivalente Natriumhydroxyd aus einer Zinksulfatlösung ein basisches Zinksulfat, das sich näherungsweise aus ZnSO_4 , $3 \text{ Zn}(\text{OH})_2$ zusammensetzt. Je nach der Konzentration der Zinksulfatlösung ändert sich der pH -Wert dabei z. B. von 6,77 auf 7,71 oder von 7,36 auf 8,11. Über die Bildung basischer Salze bei unlöslichen Schwermetallhydroxyden, die aus entsprechenden Salzlösungen durch Fällung mit unzureichenden Alkalimengen hergestellt werden, existiert viel Literatur (1–4). Aus unseren Untersuchungen über die Fällung verschiedenster schwerlöslicher Metallhydroxyde (siehe unsere Veröffentlichungen über die Fällung wäßriger Oxyde von zweiwertigem Kupfer und Nickel, dreiwertigem Aluminium, Chrom und Eisen und vierwertigem Zinn — Kulshrestha, Dey und Ghosh (5) —) schließen wir, daß ein solcher Niederschlag eher als eine Adsorptionsverbindung angesehen werden kann. Mit dem amphoteren Zinkhydroxyd haben sich bereits Hüttig und Fricke (3) und Desphande und Kabadi, letztere mit Löslichkeitsuntersuchungen (6), befaßt. Hier berichten wir nun über die Fällung von Zinkhydroxyd und dessen Adsorption verschiedener Ionenarten.

Experimentelles

Unter Zusatz von etwas A. R.-Schwefelsäure wurde Zinksulfat (Fabrikat E. Merck) gelöst und volumetrisch mit Ferrocyamid und Diphenylbenzidin als Indikator (7,8) bestimmt. Die Sulfatbestimmung erfolgte gravimetrisch als Bariumsulfat, die Wasserstoffkonzentration ergab sich rechnerisch. Eingestellte Natronlauge (Natriumhydroxyd von E. Merck) wurde zu verschiedenen Zinksulfatproben bei konstanter Temperatur in unterschiedlichen Mengen zugesetzt. Die Probenvolumina waren in allen Fällen konstant. Die Filtrate wurden dann auf Zink- und Wasserstoffionenkonzentrationen untersucht. In Tabelle 1 sind die zur Fällung erforderlichen Alkalimengen zusammengestellt.

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, liegt die zur vollständigen Fällung der Zinkionen erforderliche Alkalimenge anstatt bei 2 Äquivalenten bereits bei 1,6. Die alkalische Reaktion derselben Lösung ist unter gleichen Bedingungen auch noch unterhalb der theoretisch erforderlichen Menge erreicht. Weitere Steige-

Tabelle 1

Endkonzentrationen in der Lösung in g-Ion/l:

$\text{Zn}^{++} = 0,1974$; $\text{SO}_4^{--} = 0,2062$; $\text{H}^+ = 0,0179$

	erforderliche Alkalimengen		
	30°	50°	70°
Vollständige Zn-Fällung	1,612	1,654	1,695
zur alkalischen Reaktion	1,862	1,945	1,986
zur Wiederauflösung	2,277	...	...

rung der Alkalikonzentration führt zum Wiederauflösen des gefällten Niederschlages. Da diese Niederschläge bei 50° und 70° C leicht peptisieren, war es leider nicht möglich, bei diesen Temperaturen genaue Daten über die Wiederauflösung des Zinkhydroxydes zu ermitteln. Mit steigender Temperatur wird die zur Ausfällung nötige Alkalimenge etwas größer.

Dieselben Versuche wurden bei fünf- und zehnfacher Verdünnung der Ausgangslösungen wiederholt. (Siehe Tabelle 2 und 3.)

Tabelle 2

Endkonzentrationen in der Lösung in g-Ion/l:

$\text{Zn}^{++} = 0,0395$; $\text{SO}_4^{--} = 0,0412$; $\text{H}^+ = 0,00357$

	erforderliche Alkalimenge		
	30°	50°	70°
vollständige Zn-Fällung	1,654	1,654	1,695
zur alkalischen Reaktion	1,862	1,986	2,0278
zur Wiederauflösung	2,612	...	...

Tabelle 3

Endkonzentrationen in der Lösung in g-Ion/l:

$\text{Zn}^{++} = 0,01974$; $\text{SO}_4^{--} = 0,02062$; $\text{H}^+ = 0,00179$

	erforderliche Alkalimenge		
	30°	50°	70°
zur vollständigen Zn-Fällung	1,654	1,654	1,695
zur alkalischen Reaktion	1,862	2,0278	2,0278
zur Wiederauflösung	4,395	...	...

Die Verdünnung der Lösungen wirkt sich nicht stark auf die zur Fällung erforderlichen Alkalimengen aus, wie die obigen Meßwerte zeigen. Lediglich die zur Wiederauflösung der Zinkhydroxydniederschläge benötigten Konzentrationen ändern sich dabei beträchtlich.

Diese Fällungsversuche wurden in Gegenwart verschiedener Natriumsulfatkonzentrationen wiederholt. Siehe Tabelle 4 und 5.

Ist in der Lösung Natriumsulfat vorhanden, so erfolgt die vollständige Fällung be-

*) Übersetzt von Dr. K. Jäckel, Marburg/Lahn.

Tabelle 4

Endkonzentration an Zn⁺⁺ = 0,0395 g-Ion/l
Temperatur 30° C

Endkonzentration Na ₂ SO ₄ g/l	benötigte Alkalimenge (Äquivalente)			
	0	21,866	4,377	2,187
vollständige Zn-Fällung	1,654	1,573	1,654	1,696
zur alkalischen Reaktion	1,862	1,862	1,862	1,903

Tabelle 5

Endkonzentration an Zn⁺⁺ = 0,01974 g-Ion/l
Temperatur 30° C

Endkonzentration Na ₂ SO ₄ g/l	benötigte Alkalimenge (Äquivalente)			
	0	21,865	4,337	2,187
vollständige Zn-Fällung	1,654	1,573	1,573	1,654
zur alkalischen Reaktion	1,862	1,862	1,862	1,945

reits mit etwas kleineren Natriumhydroxyd-konzentrationen als im bereits besproche-nen Versuch. Daher muß in der Lösung, die Natriumsulfat enthält, Alkali frei werden. Auf Grund dieses Befundes wurde die Ad-sorption der verschiedenen im System vor-handenen Ionensorten an den Zinkhydr-oxydniederschlag untersucht.

Dazu wurde je Probe 25 ml Zinksulfatlösung mit entsprechenden Mengen Natronlauge versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Nachdem die Proben 24 Stunden bei konstanter Temperatur gestanden hatten, wurden in der überstehenden Flüssigkeit Zink-, Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen (volumetrisch), Natrium (gravime-trisch als Sulfat) und Sulfat (volumetrisch mit Ba-riumchlorid und dem Natriumsalz der Rodizonsäure als Indikator) bestimmt. (Tabelle 6 und 7.)

Ionenadsorption während der Fällung:

Tabelle 6

Zn⁺⁺ = 19,74 mg-Ion/100 ml
H⁺ = 1,787 mg-Ion/100 ml
SO₄⁻⁻ = 20,625 mg-Ion/100ml Temperatur 30° C

zugegebene OH-Ionen mg- Ion/100 ml	Ionenkonzentrationen in der überste- henden Flüssigkeit in mg-Ion/100 ml				
	H ⁺	OH ⁻	SO ₄ ⁻⁻	Na ⁺	Zn ⁺⁺
29.512	4.236	—	16.867	—	2.128
32.792	1.059	—	16.488	—	0.472
36.07	—	—	15.64	36.07	—
39.35	—	0.0824	18.667	39.35	—
45.908	—	5.149	18.667	45.908	—
49.187	—	8.526	19.33	49.187	—

Tabelle 7

Zn⁺⁺ = 19,74 mg-Ion/100 ml
H⁺ = 1,787 mg-Ion/100 ml
SO₄⁻⁻ = 20.625 mg-Ion/100 ml Temperatur 50° C

zugegebene OH-Ionen mg-Ion/100 ml	Ionenkonzentrationen in der überste- henden Flüssigkeit in mg-Ion/100 ml				
	H ⁺	OH ⁻	SO ₄ ⁻⁻	Na ⁺	Zn ⁺⁺
29.152	2.864	—	16.298	—	1.646
32.792	0.392	—	15.635	—	0.247
36.07	—	—	17.72	36.07	—
39.35	—	0.165	19.142	39.35	—
45.908	—	5.313	20.088	45.908	—
49.187	—	8.403	20.625	49.187	—

Tabelle 8

Zn⁺⁺ = 19,74 mg-Ion/100 ml
H⁺ = 1,787 mg-Ion/100 ml
SO₄⁻⁻ = 20,625 mg-Ion/100 ml Temperatur 70° C

zugegebene OH-Ionen mg-Ion/100 ml	Ionenkonzentrationen in der überste- henden Flüssigkeit in mg-Ion/100 ml				
	H ⁺	OH ⁻	SO ₄ ⁻⁻	Na ⁺	Zn ⁺⁺
29.512	3.491	—	16,677	—	1.729
32.792	1.138	—	16.204	—	0.5760
36.07	—	—	17.34	36.07	—
39.35	—	0.165	18.477	39.35	—
45.908	—	4.613	20.625	45.908	—
49.187	—	7.703	20.625	49.187	—

Tabelle 9

Sulfationenadsorption in mg-Ion/100 ml

Verhältnis Zn:OH (in Äqui- valenten)	Temperaturen °C			
	30	50	70	
1:1.495	3.758	4.327	3.948	} Zinkfällung ist unvollständig
1:1.661	4.137	4.990	4.405	
1:827	4.985	2.905	3.285	
1:1.993	1.958	1.123	2.173	
1:2.33	1.958	0.177	—	
1:2.491	1.295	—	—	

Es zeigt sich also, daß die Natriumionen nicht bei allen untersuchten Systemen vollständig adsorbiert werden. Die Adsorption der Sulfationen gibt Tabelle 9 wieder.

Summary

From the results described in this paper, it may be concluded that the precipitation of zinc from the solution of zinc sulphate is complete with a quantity of alkali which is much below the theoretically equivalent amount. The effect of temperature and dilution is not very marked as was observed in the precipitation of several metal hydroxides studied by us (5). From the adsorption studies we find that the association of sulphate with the precipitated hydroxides decreases with the increase in the concentration of alkali employed. As long as the precipitation of zinc is not complete, no generalization is possible on account of unequal amounts of adsorbent but when the precipita-tion is complete a regularity in adsorption is noted.

With increase in temperature, from 30° to 50° the adsorption of sulphate decreases in every case but with further rise in temperature, hydrolysis appears to be taking place, with time, and hence the amount of sulphate associated again increases. These observations are in accordance with those made in earlier studies. This paper records some of the preliminary observations and full work is in progress to understand the character of zinc hydroxide more fully.

Zusammenfassung

Zur vollständigen Fällung von Zink aus dessen Sulfatlösung reicht eine weit geringere Menge Alkali aus, als es der theoretisch äquivalenten entspräche. Temperaturänderungen und Konzentrationsänderungen wirken sich im vorliegenden Falle nicht annähernd so stark aus wie bei der Fällung verschiedener anderer Metallhydroxyde (5). Die Sulfat-Assoziation an den Hydroxyniederschlag nimmt mit steigenden zur Fällung desselben verwendeten Alkalikonzentrationen ab. Bei unvollständiger Fällung läßt sich keine Aussage über adsorbierte Ionenkonzentrationen machen, sichere dagegen bei vollständiger Fällung. Die Sulfat-

adsorption geht mit steigender Temperatur zurück. Oberhalb 50° C nimmt sie aber erneut wieder zu, da dann wahrscheinlich Hydrolyse einsetzt. Die hier mitgeteilten Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit unseren früheren Arbeiten. Sie sollen durch weitere Untersuchungen ergänzt werden.

Literatur

- 1) Britton, Annual Reports, Chemical Soc., London, **40**, 43 (1943).
- 2) Weiser, Inorganic Colloid Chemistry, Vol. 2 (New York 1935).
- 3) Fricke und Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate (Leipzig 1937).
- 4) Heubel, Ann. Chem. **4**, 699 (1949).
- 5) Kulshrestha, Dey und Gosh, Kolloid-Z. **132**, 143 (1953).
- 6) Deshapande und Kabad, J. Univ. Bombay, **1943**.
- 7) Cone und Cady, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 356 (1927).
- 8) Vogel, Quantitative Inorganic Analysis (London).

Aus den Chemical Laboratories University of Allahabad, Allahabad, India

Über die Farbschattierungen wäßriger Eisenoxysol*)

Von Sita Ram Gupta und Satyeshwar Gosh

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Februar 1954)

Wird Eisenoxydhydrat nach verschiedenen Methoden hergestellt, so zeigt es in weitem Bereich wechselnde Farben (vgl. Kramer (1)). Die von Weiser und Milligan (2) hergestellten Sole erscheinen klar rot bis gelb gefärbt, was sich jeweils nach der Erhitzungsgeschwindigkeit bei der Darstellung richtet. In einer früheren Veröffentlichung (3) haben wir ebenfalls über die Bildung eines gelben wäßrigen Eisenoxyd-niederschlags berichtet. Dieser gelbe Niederschlag fällt nur bei langsamer Fällung aus, nachdem das braune Eisenoxydhydrat entfernt worden ist. Dazu müssen in der Lösung bivalente Anionen wie SO_4^{2-} oder $\text{Cr}_2\text{O}_3^{2-}$ vorhanden sein, und die Fällung muß mit weniger als der theoretisch erforderlichen Alkalimenge erfolgen. Angeregt durch die Beobachtungen stellten wir Sole wäßrigen Eisenoxys des verschiedener Farbschattierungen aus verschieden konzentrierten Ätznatronlösungen und Eisenchloridlösungen her. Die Farbe des Sols wurde außer der visuellen Beurteilung mit einem Nutting-Spektrophotometer untersucht.

Experimentelles

Unter gleichen Bedingungen wurden zwei Proben hergestellt; die eine aus 10 ml 0,3 n Natronlauge und 100 ml 0,1 m Ferrichloridlösung und die andere mit 50 ml derselben Natronlauge zur gleichen Menge Eisenchloridlösung. In der Kälte wurden die Sole bis zur Ionenreinheit dialysiert. Dann folgte die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten mit dem Spektrophotometer. Diese beiden Proben unterschieden sich hinsichtlich ihrer Farbe praktisch nicht. Das kann möglicherweise durch rasche Hydrolyse des Eisenchloridüberschusses während der Dialyse verursacht sein. Daher wurde der Versuch wie folgt modifiziert.

Wie bereits berichtet, fällt bei Alkalizugabe zu Eisenchloridlösung in Gegenwart von Natriumsulfat sofort ein brauner Niederschlag aus, anschließend scheidet sich ein gelber ab. Ist kein Kaliumsulfat in der Lösung, dann wird der zuerst ausgeschiedene braune Niederschlag von dem überschüssigen Eisenchlorid peptisiert, und letzteres kann nicht mehr ohne weiteres reagieren. Findet diese Peptisation statt, so färbt sich das Sol durch das gelbe wäßrige Oxyd auf Grund langsamer Hydrolyse ebenfalls gelb. Daher war es nötig, das unmittelbar durch das Kaliumsulfat gebildete braune Eisenoxydhydrat zu entfernen und die Abscheidung des gelben Oxydes zu kontrollieren. Nach Separation des braunen Niederschlags wurde das Kaliumsulfat mit einer äquivalenten Menge Bariumchlorid durch Zentrifugieren entfernt. Die reine Eisenchloridlösung wurde dann in Alkohol suspendiert und in Pergamentbeuteln, die sich in Litergläsern befanden, dialysiert (Proben A, B, C). Die entsprechenden braunen peptisierten Sole, durch Zugabe von Lauge zu Eisenchloridlösung hergestellt, wurden in Wasser dialysiert (A', B', C'). (Siehe Tabelle I.)

*) Übersetzt von Dr. K. Jäckel, Marburg/Lahn.

Tabelle 1
Zusammensetzung der Proben (cm³-Lösung)

Probe	0,1 m FeCl ₃	0,3 n NaOH	0,5 m K ₂ SO ₄	1,0 n BaCl ₂	H ₂ O	Dialyse in
A	100	10	20	20	50	Alkohol
A'	100	10	—	—	90	Wasser
B	100	30	20	20	30	Alkohol
B'	100	30	—	—	70	Wasser
C	100	50	20	20	10	Alkohol
C'	100	50	—	—	50	Wasser

Die Proben A, B, C wurden abschließend noch jeweils 24 Stunden in reinem Wasser dialysiert. Nach dieser Reinigung fanden sich im Dialysewasser weder Chlor- noch Eisen-III-ionen. Eine Konzentrationsbestimmung schloß sich an. Für die spektrophotometrische Untersuchung wurden immer gleiche Konzentrationen der verschiedenen Proben benutzt. Ergebnisse dieser Messungen siehe Tabelle 2 und 3.

Tabelle 2
Extinktionskoeffizienten der Sole
Konzentration der Proben: 17,00 mg-Atom Eisen/l
Dialyse in Wasser

Wellenlänge Å	Probe A'	Probe B'	Probe C'
5200	0.85	0.97	**
5300	0.61	0.70	**
5400	0.38	0.57	0.70
5500	**	0.45	0.57
5600	0.18	0.35	0.47
5700	**	0.27	0.33
5800	0.12	0.19	0.21
6000	0.13	0.15	0.18
6200	0.12	0.13	0.04

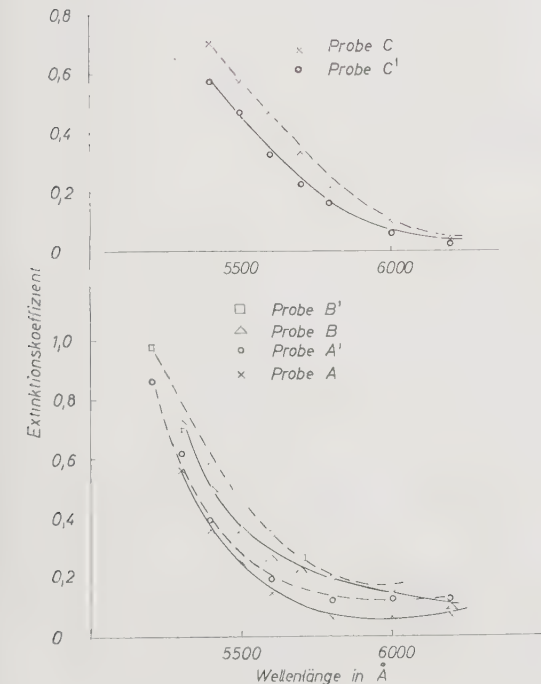


Abb. 1 und 2

Tabelle 3
Extinktionskoeffizienten der Sole
Konzentration der Proben: 17,00 mg-Atom/l
Dialyse in Alkohol

Wellenlänge Å	Probe A	Probe B	Probe C
5200	0.91	0.99	**
5300	0.56	0.72	**
5400	0.36	0.50	0.57
5500	0.25	0.36	0.46
5600	0.15	0.27	0.32
5700	**	0.22	0.22
5800	0.06	0.19	0.16
6000	0.07	0.15	0.06
6200	0.07	0.11	0.02

Diskussion

Wie die Kurven für den Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge zeigen (Abb. 1 und 2), sind die in Alkohol dialysierten Sole gelber als die unter gleichen Bedingungen in Wasser dialysierten. Diese Beobachtung deckt sich mit unserer schon früher geäußerten Ansicht (loc. cit.), nach der die Abscheidung des gelben Eisenoxydhydrates durch langsame Hydrolyse erfolgt, vorausgesetzt, daß mit zu wenig Alkali gefällt wurde und daß bei der Fällung bivalente Anionen gegenwärtig sind. Wir meinen daher, die durch langsame Hydrolyse einer wäßrigen Eisenchloridlösung entstandenen Sole sind durch die Farbe des unter diesen Bedingungen sich abscheidenden gelben, wäßrigen Oxydes charakterisiert. Die bei den Experimenten von Weiser und Mitarbeitern (loc. cit.) durch Kochen verdünnter Eisenchloridlösung erhaltenen gelben Sole scheinen demnach aus gelbem, wäßrigen Eisenoxyd zu bestehen, das unter den Versuchsbedingungen peptisiert wird. Wir glauben auch, daß die Verschiedenfarbigkeit des Eisenoxydhydrates mehr von dem Charakter der Substanz selbst abhängt als von der Größe der kolloidalen Partikel. Letzteres wurde nämlich von Malfitano (4) und anderen (z. B. (5)) vorgeschlagen.

Literatur

1) Kramer, J. phys. Chem. **36**, 326 (1932).
2) Weiser und Milligan, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 238 (1935).
3) Gupta und Gosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India **21** A, 3 (1952).
4) Malfitano, Compt. Rend. **139**, 1221 (1904).
5) Fischer, Zeit. Anorg. Chem. **66**, 37 (1910).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch die Priorität. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der deutlich (Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H. Müller, Marburg/L., Calvinstraße 14.

Herausgeber und Verlag

Aus dem Philips Forschungslaboratorium Eindhoven und dem van't Hoff Laboratorium der Reichs-Universität Utrecht

Theorie der Stabilität lyophober Kolloide

Von E. J. W. Verwey und J. Th. G. Overbeek

(Eingegangen am 4. Februar 1955)

Im Jahre 1948 haben wir eine Monographie (1) publiziert über die Theorie der Stabilität lyophober Kolloide. Vor kurzem machte uns Prof. B. V. Derjaguin auf eine Anzahl von ihm veröffentlichter Abhandlungen (2, 3) über denselben Gegenstand aufmerksam, die wir in unserer Monographie nicht erwähnt haben. Diese Abhandlungen, besonders die im Jahre 1941 von Derjaguin und Landau veröffentlichte, enthalten bereits die grundsätzlichen Elemente der in unserer Monographie behandelten Theorie, nämlich eine Kombination der Van der Waalsschen Anziehung mit Doppelschichtabstoßung für hohe Potentiale insbesondere angewandt auf die Ableitung der Schulze-Hardyschen Regel.

Wir bedauern außerordentlich, daß wir diese Veröffentlichungen übersehen haben, und Sinn dieses Schreibens ist es, die Priorität von Derjaguin und Landau ausdrücklich anzuerkennen. Natürlich sind die früher erschienenen Abhandlungen von Derjaguin über die Abstoßung zwischen schwach geladenen Doppelschichten gut bekannt; als Beispiel seien hier nur die erste Berechnung der Abstoßungskraft (4) und die erste Angabe thermodynamisch und statistisch korrekter Methoden zur Berechnung der entsprechenden freien Energie (5) angeführt.

Wir glauben jedoch, daß das Übersehen der Abhandlungen (2, 3) zumindest teilweise entschuldbar ist, da die Forschungsarbeit, die der Veröffentlichung unserer Monographie vorausging, ausschließlich während des Krieges durchgeführt wurde (siehe Vorwort zur Monographie), zu einer Zeit also, in der wir wegen der Besetzung unseres Landes durch die deutschen Streitkräfte vollkommen von alliierten Nachrichtenquellen abgeschnitten waren. Die erwähnten Abhandlungen (2, 3) wurden während dieses Zeitraums veröffentlicht.

Um zu zeigen, daß unsere Forschungsarbeiten zwar später, aber doch unabhängig von den von Derjaguin angestellten Untersuchungen vor sich gingen, möchten wir darauf hinweisen, daß schon vor Veröffentlichung unserer Monographie (1) eine Reihe von Abhandlungen (6–11) erschienen sind, von denen besonders die im Jahre 1944 erschienene (die im Jahre 1945 herausgegebene Veröffentlichung ist eine fast wörtliche Übersetzung davon) bereits alle Hauptergebnisse unserer Arbeit enthält. Außerdem wird der Gegenstand in unserer Monographie ausführlicher behandelt, als es durch Derjaguin und Landau geschehen ist; auch werden zum Teil vollkommen andere Wege eingeschlagen. Andererseits enthält ihre Abhandlung Punkte, die wir in unserer Monographie überhaupt nicht erwähnt haben, z. B. eine theoretische Ableitung des Ostwaldschen Satzes der Aktivitätskoeffizienten (AK-Satz).

Literatur

- 1) Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids (Amsterdam 1948).
- 2) Derjaguin, B., Trans. Faraday Soc., **36**, 730 (1940).
- 3) Derjaguin, B. und L. Landau, Acta Physicochimica **14**, 633 (1941); J. Expt. Theor. Physik (in Russisch) **11**, 802 (1941); J. Expt. Theor. Physik (in Russisch) **15**, 662 (1945). Dies ist ein Neudruck der russischen Abhandlung aus dem Jahre (1941).
- 4) Derjaguin, B., Bull. Acad. Sci. URSS. Classe mathem. natur. ser. chim. (Russ.) **5**, 1153 (1937); Acta Physicochimica URSS, **10**, 333 (1939).
- 5) Derjaguin, B., Trans. Faraday Soc. **36**, 203 (1940).

6) Verwey, E. J. W., *Chemisch Weekblad* **39**, 563 (1942) (in Holländisch).

7) Verwey, E. J. W., Tweede Symposium over sterke electrolyten en over de elektrische Dubbellaag (Zweiter Kongreß über starke Elektrolyte und die elektrische Doppelschicht), Utrecht, 3. und 4. Juli 1944, S. 111—132 (in Holländisch).

8) Verwey, E. J. W., *Philips Research Rep.* **1**, 33 (1945) (in English).

9) Overbeek, J. Th. G., Grenslaagverschijnselen (Grenzschichterscheinungen), Kongreß am 5. und 6. Juli 1946, Verhand. Kon. Vlaamse Acad. Wetenschappen, Letteren en Schone Kunsten van België, S. 130—156 (1947) (in Holländisch).

10) Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeek, *Trans. Faraday Soc.* **42B**, 117 (1946).

11) Verwey, E. J. W., *J. Phys. Coll. Chem.* **51**, 631 (1947).

Chemistry Department, University of Delhi, India

Effect of supersaturation on the viscosity of solutions

By Sampat Dayal Jha

(Eingegangen am 2. Februar 1955)

A detailed study of the viscous-flow in the supersaturated solutions of sodium acetate, propionate, butyrate, caproate, sulphate, citrate, barium nitrate and acetate, aluminium chloride and sulphate and thorium nitrate has been made at different temperatures and concentrations, using different rates of flow by means of a modified form of Haskings apparatus. It is observed that the rate of increase in viscosity with concentration in supersaturated condition is more rapid and prominent than in ordinary solutions. For different degrees of supersaturation the contribution towards viscosity due to supersaturation only has been calculated. Considering the contributions towards viscosity, for the same degree of supersaturation, the electrolytes studied here can be put in the following decreasing order:

1. Thorium nitrate 2. Sodium citrate 3. Aluminium sulphate 4. Barium acetate 5. Sodium caproate 6. Aluminium chloride 7. Sodium butyrate 8. Sodium sulphate 9. Sodium propionate 10. Barium nitrate 11. Sodium acetate.

Since the solutions were prepared in water, the contribution is made by both the ions. It can be concluded that valency and specific nature of the ion, connected with chain length and ionic radii play a great part in making their contribution towards the viscosity of supersaturated solutions of electrolytes. The factor of hydration as pointed by Ber-

nal and Fowler is also important in this connection.

If the concentration of the electrolytes are expressed in gram-moles then for the same degree of supersaturation, the electrolytes can be arranged in the following increasing order:

1. Aluminium sulphate 2. Sodium citrate 3. Barium acetate 4. Sodium sulphate 5. Barium nitrate 6. Thorium nitrate 7. Aluminium chloride 8. Sodium caproate 9. Sodium propionate 10. Sodium butyrate 11. Sodium acetate.

It shows that for producing the same degree of supersaturation least quantity of aluminium sulphate and the maximum quantity of sodium acetate, will be necessary if the concentrations are expressed in gram-moles. The first seven electrolytes come in the order of their ionic strengths. The last four electrolytes are monovalent and ionic strength is least in these cases. Hence ionic strength is also an important factor in considering the contributions made by different solutions of electrolytes even in the supersaturated state. This result throws a good deal of light on the behaviour of strong electrolytes in solution, that not only in fairly concentrated solutions the electrolyte is completely broken up into ions, but even in case of supersaturated solutions the conception of Debye and Hückel is valid.

References

1. Bernal and Fowler, *J. CHEM. PHYS.* (1933).

Bücherbesprechungen

Kolloid-Lehre (Einführung in einfachsten Versuchen). Von R. E. Liesegang. 118 S. mit 4 Abb. und 2 Farbtafeln (Büdingen 1951, Natura Verlag). Preis: brosch. DM 7,50.

Die vorliegende Schrift „Kolloid-Lehre“ ist nach dem Tod des Verfassers, am 13. November 1947, erschienen. An Hand „einfachster Versuche“, so einfach, daß sie jeder daheim improvisieren kann, versucht Liesegang das Interesse des Lesers für das Gebiet der Kolloide zu wecken. Das ganze Buch besteht nur in Beschreibungen solcher Versuche, und zwar von insgesamt CC (= 200) einfachen Versuchen, wobei die Wahl römischer Bezifferung typisch ist. Er beginnt mit Reaktionen in Gelatine (Versuch I—XXXIV), d. h. mit Liesegang-Ringen (die aber nirgends als solche bezeichnet werden, obwohl diese Bezeichnung längst völlig eingeführt ist!). Das nächste Kapitel sind Kapillarbewegungen, insbesondere in Löschpapieren, sogenannte Rungebilder (hier wird die Bezeichnung Runge-Bilder verwendet). Liesegang hat an damit erzeugten farbigen Mustern, die auch in mehreren Farbtafeln gezeigt werden, offensichtlich immer wieder selbst sehr viel Freude gehabt. Ref. erhielt auf eine bewundernde Bemerkung über eine kleine Arbeit von L. für die Zeitschrift 1943/44 hin seinerzeit sofort eine Reihe großer Filtrierpapierbogen, bedeckt mit wunderschönen farbigen Ringen und anderen Figuren, von Liesegang selbst gefertigt.

Aber auch bei allen weiterhin beschriebenen Experimenten tritt Liesengangs Freude an den Naturerscheinungen zutage, so z. B. wenn er die Fixierung von Eisblumen in getrockneten Gelatineschichten (Experimente Nr. LXXVIII bis LXXXIII) behandelt usw.

Ein Buch wie dieses hier, aus der Feder von einem Autor wie Liesegang vorliegend, kann nicht mit dem gewöhnlichen Maßstab für wissenschaftliche Literatur gemessen werden. Es ist eine Sache für sich, etwas ganz anderes. Er selbst erwähnt in diesem Buch an einer Stelle Faraday's bekannte Betrachtungen über „Das Leben einer Flamme“ und das ebenso bekannte englische Büchlein von Boys über „Seifenblasen“, das auch nach Meinung des Ref. eine der entzückendsten und dabei fast völlig unmathematischen und doch wissenschaftlich exakten Einführungen ins Gebiet der Oberflächenspannung darstellt. Etwas Ähnliches zu schaffen, schwebte vielleicht Liesegang vor.

Am Schluß seiner (sehr kurzen) Einleitung steht außerdem der Ausspruch „Was umständliche Rechenumwege erfordert, ist überhaupt nicht geeignet, Naturdingen näherzukommen.“ Kurz vor seinem Tod fand in Bad Homburg eine Besprechung statt, die das Wiedererscheinen der Kolloid-Zeitschrift zum Thema hatte. Während dieser Besprechung wollte R. E. Liesegang vom Rezensenten wissen, ob dieser auch Arbeiten ohne mathematische Formeln als Wissenschaft gelten lassen würde? Diese Fragestellung war für Liesegang typisch. Als das Wichtigste und Primäre galt ihm seit je die experimentelle Erfahrung. Und so ist die „Kolloid-Lehre“ zugleich auch als eine letzte Äußerung zum Verhältnis Naturwissenschaft und Mathematik, Experiment und Theorie aufzufassen. Je komplizierter und vor allem je unübersichtlicher

das Verhalten eines Systems wird — und letzteres ist ja besonders charakteristisch für Kolloide — umso mehr Erfahrungen muß man sammeln, ehe man den für die Physik so erfolgreichen Weg der mathematischen Formulierung beschreiten kann. Es bleibt weiter das Problem, wie weit diese mathematische Formulierung überhaupt gelingt und sinnvoll ist. Wenn, wie es heute häufig festgestellt werden kann, schon in Physik die Grenzen der Gültigkeit einer bestimmten Formel oft vergessen werden, wieviel problematischer sind dann alle die mathematischen Formulierungen für das Kolloid! Sind doch die Vereinfachungen und Annahmen für die Rechnungen, man denke nur an Rechnung über ξ -Potentiale, über Knäuelmoleküle usw., fast erschreckend. Insofern muß man wohl Liesegang bestimmen, als er vor der Überbewertung der Zahl und Formel gegenüber dem Phänomen warnt. Jedoch muß man wohl ebenso warnen vor einem Rückfall in reine Beschreibung und reine Phänomenologie ohne Suche nach quantitativ faßbaren Gesetzen.

Liesegang war eine besondere Persönlichkeit, und seiner Betonung der Wichtigkeit von eigener experimenteller Erfahrung vor jeder Theorie lag bestimmt nicht eine Ablehnung aller Theorie zugrunde, sondern nur eben die Furcht, daß vor lauter theoretischem Spintisieren die Schönheit der Natur und des Experiments vergessen werden könnte. Man könnte hinzufügen, daß vom rein mathematischen Standpunkt aus, d. h. vom anderen Extrem aus, ebenso gegen die heute häufig geübte „naturwissenschaftliche“ Mathematik die Bedenken erheben könnten, daß vor lauter Rechnung das ästhetisch Schöne, Einfache und Klare der Mathematik und auch der physikalischen Grundgesetze verloren geht. Richtiges, gekonntes, ästhetisches Experimentieren und Beschreiben ist ebenso eine Kunst wie klares, geniales mathematisches Formulieren (Faradays Experimente/Maxwells Theorie als klassisches Beispiel).

Für den Liebhaber der Kolloidik sollte jedenfalls dieses Büchlein von Liesegang in der Bibliothek ebensowenig fehlen wie Boys „Seifenblasen“.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Technique of organic chemistry — Volume I: Physical methods and organic chemistry — Part III. Herausgeber: Arnold Weißberger-Rochester, N. Y. Inc. New York, 1954, Interscience Publishers. S. 2097—2530, mit mehr. Abb. Preis: Dollar 8,50.

Das vorliegende Buch ist der dritte Teil von Band 1 des Sammelwerkes „Technik der organischen Chemie“. Dieser Band 1 betrifft physikalische Methoden in der organischen Chemie und bringt kürzere Abrisse von Theorie und Praxis der verschiedenen physikalisch-chemischen Meßmethoden, um insbes. dem Organiker die Möglichkeit zu geben, sich ohne zeitraubendes Suchen in Zeitschriften und Spezialliteratur rasche Überblicke zu schaffen.

Der vorliegende Teil 3 betrifft einige komplizierte technische Gebiete und in der zweiten Hälfte Ergänzungen zu schon behandelten Methoden.

Im 1. Kapitel werden physikalische Grundlagen und experimentelle Methodik der Elektronenmikroskopie behandelt. Der Autor, F. A. Hamm,

Eastman Kodak Company, versteht es ausgezeichnet, die für die Anwendung wichtigen Fragen, z. B. Präparationstechnik, Aufheizung der Präparate durch die Strahlung, Möglichkeit zur Konditionierung der Präparate usw. darzulegen. Eine Reihe ausgezeichnete Aufnahmen (vergl. z. B. Figur 31 S. 2170) illustrieren das heute Erreichbare.

Im nächsten Kapitel zeigt Blout, Polaroid Corporation, Möglichkeiten, die Spektren (auch UR- und UV) von Proben auch dann registrierend aufzunehmen, wenn nur mikroskopisch erfassbare Mengen der Substanzen vorliegen.

Das 3. Kapitel (Signer, Bern) bringt Theorie und Meßtechnik der Strömungsdoppelbrechung, die ja in der Hochpolymerenforschung in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen hat. Von Powles und Smyth, Princeton University — wohl auch besonders hinsichtlich Hochpolymerenforschung gedacht — wird in einem sehr knapp gehaltenen Kapitel das Notwendigste der Auswertungsformeln und einiges in Bezug auf die Meßtechnik für dielektrischen Verlust und Dielektrizitätskonstante gebracht.

Das 5. Kapitel behandelt Mikrowellenspektroskopie und bringt eingehend apparative Technik. Die Kernresonanzuntersuchungen sind einbezogen. Der von Daily, Columbia Univ. geschriebene Abschnitt gibt einen guten Einblick in dieses für die organische Chemie sicher immer wichtiger werdende Gebiet.

Von besonderem Interesse ist das Kapitel über Neutronenstreuung (Hastings und Corliss, Brookhaven). Die Interferenzen von gebeugten Neutronen an Gittern geben bekanntlich in Ergänzung der Röntgen- und Elektroneninterferenzen wichtige zusätzliche Aufschlüsse. Bisher gibt es kaum eine zusammenfassende Darstellung der Erfahrungen auf diesem Gebiet.

Die restlichen 5 Kapitel stellen Ergänzungen zu früheren Kapiteln dar, zur Viskosität Hochpolymerer, zur Analyse von Röntgenstreuung (Patterson-Analyse). Die Anwendung des rotierenden Sektors bei Elektronenbeugung soll unmittelbar Atomabstandsvermessungen auf 0,001 Å erlauben. Im Kapitel über magnetische Suszeptibilität interessiert die Anwendung auf freie Radikale und auf Anisotropien bei Hochpolymeren. Der letzte Absatz betrifft apparative Technik der radioaktiven Messungen.

Zusammen mit den anderen beiden Teilen ist dieses vorliegende Buch ein Werk, das in keiner Bibliothek eines chemischen oder physikalisch-chemisch arbeitenden Instituts fehlen darf. Der Verlag sorgte für beste Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate. Von Franz Kainer, 698 Seiten (Berlin 1951 Springer Verlag). Preis: geb. DM 60,—.

Das vorliegende Buch stellt das erste in einer Sammlung: Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, dar. Es behandelt Polyvinylchlorid und Vinylchlorid — Mischpolymerisate als diejenigen vollsynthetischen Kunststoffe, die zunächst am weitesten in der Anwendung verbreitet sind.

Beginnend mit der Erzeugung des Polyvinylchlorids folgt die Besprechung der verschiedenen Polymerisationsverfahren des reinen PC's und der Mischpolymerisate. Der zweite Teil ist Zusammensetzung und Eigenschaften von Polyvinylchlorid und Mischpolymerisaten gewidmet, der dritte Teil der physikalischen, chemischen und technologischen Unter-

suchung. Besonders ausführlich sind die Verarbeitungsmethoden im 4. Teil und die Anwendungen im 5. Teil behandelt. Überhaupt ist das Buch insbesondere für den Praktiker geschrieben und bringt u. a. zahlreiche Patentliteratur.

Den Plan, die modernen Kunststoffe in einer Reihe ähnlich abgefaßter Einzeldarstellungen zu behandeln, kann man nur begrüßen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Aus der Reihe Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—46. **Band 10: Physik der Flüssigkeiten und Gase.** Von Eugen Kappler, 348 Seiten. **Band 34 und 35: Theoretische Organische Chemie, Teil I u. II.** Von Walter Hückel, zusammen 305 Seiten (Weinheim 1953, Verlag Chemie). Preis: Bd. 10 Kart. DM 10,—; Bd. 34 Kart. DM 10,—; Bd. 35 Kart. DM 10,—.

Bei den vorliegenden drei Büchern handelt es sich um Bände aus der deutschen Auflage der sog. Fiat-Berichte, insbesondere um solche, die die Dieterichsche Verlagsbuchhandlung nach Beendigung der Auflagen für die Besatzungsmächte und das Ausland seinerzeit „nicht mehr fertigzustellen vermochte“. In dankenswerter Weise hat der Verlag Chemie es dann übernommen, die noch fehlenden Teile der deutschen Auflage dieser Fiat-Berichte herauszubringen.

Die sog. Fiat-Berichte wurden bekanntlich sofort nach 1945, u. zw. im Auftrag der Besatzungsmächte zusammengeschrieben. Sie sollten für das Ausland rasch einen Überblick über Fortschritte und Ergebnisse der Forschung in Deutschland während der Zeit 1939—1946 geben. Tatsächlich lagen die ausländischen Auflagen der Fiat-Berichte auch bald vor. Am Druck der deutschen Auflage, der im Interesse der Autoren und der deutschen Wissenschaft lag, hatte der Verlag Dieterich dann offenbar kein Interesse mehr und wollte diesen schließlich ganz abbrechen. Es ist der Initiative von Herrn Freudenberg und der Bereitschaft des Verlags Chemie zu danken, wenn nun auch die deutsche Auflage der Fiat-Berichte kein Torso geblieben ist.

Fortschritte bei Naturforschung und Medizin verlaufen heute im allgemeinen so rasch, daß 8—10 Jahre Zurückliegendes u. U. schon nur mehr historisches Interesse haben kann. Wir nehmen den Inhalt dieser Bände heute tatsächlich mehr als eine Zusammenstellung der Ergebnisse jener Zeit und als Möglichkeit zur raschen Information über die entsprechende deutsche Literatur zur Kenntnis. Band 10 ist insbesondere der Struktur von Flüssigkeiten, der Statistik für Flüssigkeiten und Gase einschließlich Schwingungstheorie, und im letzten Teil der Kolloidphysik gewidmet. Die beiden Bände über theoretische organische Chemie enthalten allgemeine Strukturchemie, Stereochemie, Reaktionsverläufe und freie Radikale (Band 34) und weiter Arbeiten über Assoziation, Oberflächenspannung, Absorptions- und Ramanspektren sowie Polymerisationskinetik.

Es handelt sich also mehr oder weniger — wie bei allen Fiat-Berichten — um referierende Darstellung im ausführlichen Sinne, wie früher in der „Physik in regelmäßigen Berichten“ gehandhabt. Interessant beim Durchblättern ist die Feststellung, wie doch z. B. die Diskussion eines Gebietes (z. B. Dipolassoziaton) über eine solche kürzere Zeitspanne und einen kleineren Raum relativ einseitig verlaufen kann (hier z. B. im wesentlichen vom Standpunkte der Schule K. L. Wolf aus).

F. H. Müller (Marburg/L.)

Lehrbuch der organischen Chemie (übersetzt und bearbeitet von Hans R. Hensel). Von L. F. Fieser und M. Fieser, XX, 1244 Seiten (Weinheim/Bergstr. 1954, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 56,—.

Der mit der Zeit immer mehr angewachsene Wissensstoff der organischen Chemie ist besonders von nicht auf speziell organisch-synthetischem Gebiet arbeitenden Chemikern nur noch schwer zu übersehen. Dieser wird es daher besonders begrüßen, wenn ein Lehrbuch erscheint, das in so hervorragender Weise wie das Fiesersche Buch einen umfassenden, knappen und doch exakten Überblick über den Stand der organischen Chemie gibt. Damit soll nicht gesagt sein, daß das Buch für den Organiker nicht ebenso wertvoll ist; für den Studierenden ist kaum ein Buch der organischen Chemie denkbar, das ihn derart vollständig in dieses Gebiet einführt.

In jedem Kapitel wird die Materie nach historischen Gesichtspunkten behandelt, präparative Methoden werden besprochen, die Theorie der Erscheinung entwickelt und technische Darstellungen sowie Anwendung in der Praxis des täglichen Lebens, der Technik oder der Medizin gegeben, dies alles in einem leicht und gut lesbaren Stil. Beachtenswert ist die in USA wohl weitverbreitete Gepflogenheit, das angelesene Wissen durch Aufgaben zu festigen, dem Lernenden mag das dienlich sein.

Die weitgehende Berücksichtigung der in neuerer Zeit bedeutend gewordenen Gebiete der Biochemie, Makromoleküle und Kunststoffe ist speziell für Kolloidchemiker von Interesse, denen es ja nicht erspart bleibt, sich mit Darstellung, Konstitution und Reaktivität seiner Substanzen auseinanderzusetzen.

Jeder an der organischen Chemie Interessierte, gleich welcher speziellen Fachrichtung, wird das Buch als ein hervorragendes Hilfsmittel betrachten, das er so leicht nicht mehr entbehren möchte, wenn er es einmal in der Hand gehabt hat.

H. R. Hensel hat als Übersetzer erheblich dazu beigetragen, das Buch in eine ansprechende Form zu bringen.

J. Stauff

Advances in Radiochemistry. Von E. Broda 152 Seiten. (London 1954, Cambridge University Press). Preis: 15/- s.

In dem 152 Seiten starken Bändchen bespricht der Verfasser die Fortschritte der Arbeits- und Meßmethoden der Radiochemie bis zum modernen Stand bei der Drucklegung des Buches. Da er auf die Wiedergabe theoretischer Grundlagen nicht verzichtet und da er grundlegende Methoden auch dann auführt, wenn sie aus der frühen Entwicklung der Radiochemie stammen, ist die Darstellung bei dem erheblichen Umfang des Stoffgebietes gezwungen, sich auf kurze charakterisierende Aufzählung der Arbeitsmethoden zu beschränken. Da jedem Kapitel ein recht ausführliches Literaturverzeichnis angefügt worden ist, erhält der Leser einen ausgezeichneten Überblick über das jeweilige Arbeitsgebiet, auch wenn er nicht über Spezialkenntnisse und Erfahrungen verfügt.

F. Straßmann

Praktische Physik. Band 1. Von F. Kohlrausch. 20. vollständig neubearbeitete Auflage. VIII, 646 Seiten mit 394 Abb. (Stuttgart 1955, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft). Preis: geb. DM 36.80.

Jeder, der sich dem Studium der Experimentalphysik verschreibt, kommt zu Beginn des 1. Prakti-

kums mit dem „Kohlrausch“ in Berührung. Der „Kohlrausch“ ist die Quelle, aus der man auch späterhin Hilfe schöpft, wenn man irgendetwas meßtechnisch fassen will; er ist also auch der allgemeine erste Ratgeber in die praktische Meßkunst. Der „Kohlrausch“ soll damit zugleich elementare Anleitung zum Experimentieren und Ratgeber für jede experimentelle Frage sein, letzteres mindestens in dem Sinne einer wirksamen, gut zugänglichen Quellenangabe.

In der 17. Auflage nun konnte man u. a. z. B. lesen: „Das Dipolmoment eines Moleküls wird bestimmt aus dem Sättigungseffekt der DK bei hohen Feldstärken!“ Das war ein Beispiel dafür, wie der „Kohlrausch“ sich im Laufe der Entwicklung nicht ergänzen und ändern sollte.

Hier liegt nun gegenüber der 17.—19. Auflage, seinerzeit herausgegeben von Henning (auch schon 2-bändig), der erste Band der 20. Auflage vor. (1. Band: Allgemeine Mechanik, Akustik, Wärme, Optik). Diese 20. Auflage ist unter der Redaktion von Ebert und Justi und unter Gewinnung der Mitarbeit zahlreicher Experten, eines völlig neuen Mitarbeiterkreises, ganz umgearbeitet worden. Ein Urteil im einzelnen kann man bei einem solchen Buch erst nach einer gewissen Gebrauchszeit fällen. Ich kann mir aber denken, daß vieles, z. B. die Einteilung nach dem Dezimalsystem, sich als zweckmäßig erweisen wird und von vornherein zu begrüßen ist. Ich möchte so auch die Wiedereinführung des Abschnittes 1.3 „Technisches“ erwähnen, der allgemeinere experimentelle Empfehlungen und Regeln zusammenstellt. Dieser Abschnitt ist wichtig, selbst wenn man hier das ausführliche Buch von Angerer (Ebert) als notwendige Ergänzung beim Experimentieren für weitere Einzelheiten nicht wird missen wollen.

Dieses Experimentierbuch „Kohlrausch“ beginnt nun aber in seiner jetzigen Form mit einer sehr grundsätzlichen (wertvollen) den Anfänger aber erschreckenden Behandlung der Einheitssystem- und Dimensionsfrage. Rezens. fragt sich, ob dies sein muß. So wichtig sinngemäße Wahl und Anwendung der Einheiten ist, mit einer solchen grundsätzlichen Erörterung dieser Frage hätte man mich aus der Physik zur Chemie oder zur reinen Mathematik verjagt. Es fehlt zumindest die „kurze“ Anleitung mit nur einigen einfachen Empfehlungen und Grundregeln für den Anfänger, später oder gekennzeichnet für Fortgeschrittene, mag dann Abschnitt 1.1 in der vorliegenden Form folgen, da man dann von selbst in seiner Bedeutung würdigen lernt. Abgesehen davon versteht man nicht die Einführung ausgerechnet des Kilo-Mols und die so ausdrückliche Erwähnung von Einheiten wie Gal und Rhe. Im Abschnitt 1.2 „Fehlerbetrachtung und Auswertung von Beobachtungen“ war in den alten Auflagen das Gaußsche Rechenverfahren als Schema vorgedruckt. Auch dies scheint erwünscht, da es sich ja um „praktische“ Physik handelt. Man sollte mit solchen praktischen Anweisungen nicht sparen. Schließlich ist doch bei der Kalibrierung von Gewichtssäten (2.1) die detaillierte Anweisung auch noch erhalten geblieben.

Das Buch Kohlrausch: „Praktische Physik“ sollte also in aller Strenge weiter das bleiben, was sein Titel besagt, eine Anweisung zum praktischen Experimentieren, unter möglichst weitgehender Vermeidung der Beschreibung von physikalischen Phänomenen (dies gehört in die Lehrbücher der Experimentierphysik) (siehe 2.732) und unter Beschränkung auf Definitionen ohne weitere theoretische Erklärungsversuche (dies gehört in Lehr-

bücher der theoretischen Physik) (siehe 2.732 21). Ferner sollte möglichst auch die neueste Entwicklung der experimentellen Methodik erwähnt sein. Die in 4.27 beschriebene Langmuirwaage ist z.B. historisch, und selbst im Weissberger 1949 ist zwar der amerikanische, aber keineswegs der heute erreichte neueste technische Stand mitgeteilt, der z.B. der von Heller, Weitzel, Fretzdorf beschriebenen, vollautomatisch registrierenden Waagenkonstruktion entspricht (1950/51). Gleiches fiel dem Verf. bei „Diffusion in festen Körpern“ auf. Mindestens für Diffusion durch Kunststoffe existieren viel elegantere und neue Methoden, z.B. die mit Hilfe der automatisch registrierenden Waage Gast-Vieweg und anderer elektrischer Geräte.

Ein so allgemein gebrauchtes und wichtiges Buch wie der „Kohlrausch“ wird stets einer besonders starken und besonders verschiedenartigen Kritik ausgesetzt sein. Wenn hier einiges erwähnt wurde, so nur, weil die schnelle Folge weiterer Auflagen immer wieder Möglichkeiten zur Ergänzung in Literaturzitat und Berücksichtigung mit einem Satz Text bringt. Insgesamt ist es außerordentlich erfreulich und den maßgebenden Herren, insbesondere den Hauptherausgebern, als großes Verdienst anzurechnen, daß die Tradition des alten unentbehrlichen „Kohlrausch“ in dieser vollendeten Weise weiterhin aufrechterhalten wird.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Elasticity, Plasticity and Structure of Matter.

Von R. Houwink, 2. Auflage XVIII, 368 Seiten, mit mehr. Abb. (London 1954, Cambridge University Press.). Preis: geb. Dollar 45,—.

Das vorliegende Buch stellt die zweite auf photographischem Weg verfertigte Auflage des 1937 erschienenen Werkes dar. Änderungen sind nur geringfügige angebracht. Bekanntlich existieren 1938 und in unveränderter Zweitaufgabe 1950 die entsprechenden deutschen Übersetzungen.

Beurteilungen über das Buch sind also schon häufig geschrieben worden, so daß erneutes Eingehen auf Einzelheiten sich hier erübrigt.

Herausgestellt werden muß jedoch die Tatsache, daß für jeden, der sich mit mechanischen Eigenschaften der Materie, vor allem auch in ihren Beziehungen zur Struktur, beschäftigt, das Buch auch heute noch ein unentbehrlicher und unersöpflich Ratgeber ist, aus dem immer wieder Anregungen entnommen werden können.

In einer früheren Würdigung des Buches hat der Referent z. B. das Nebeneinander sämtlicher kautschukelastischer Theorien, ohne klare Entscheidung des Verfassers für eine dieser Theorien, gleichsam etwas bemängelt. Es scheint nun aber gerade die große Stärke des Buches zu sein, daß von vornherein alle Gesichtspunkte in ihm zusammengestellt wurden und keine Betrachtungsweise bevorzugt wird. Der Wandel der Betrachtungsweisen in der Wissenschaft bringt es ja bekanntlich mit sich, daß bald die eine, bald die andere Art in den Vordergrund tritt.

So sehr man normalerweise auf dem Gebiet der Naturwissenschaft besonders in den in Entwicklung stehenden Teilen vor unverändertem Neuauflegen eines Buches warnen muß, das vorliegende Buch ist eines der seltenen Fälle, die in unveränderter Form zum Nachblättern erhalten bleiben sollen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Clayton's „The Theory of Emulsions and their Technical Treatments“ ed. by C. G. Sumner (Clayton's „Theorie der Emulsionen und ihre technische

Behandlung“, herausgegeben von C. G. Sumner.) 5. Ed. 639 S. (London 1954, J. A. Churchill Ltd.), Preis: 72/-s.

Die 5. Auflage des Clayton'schen Buches, dessen 4. Auflage 1943 erschien, ist von C. G. Sumner völlig neu bearbeitet und herausgegeben worden.

Die allgemeine Anordnung der 4. Auflage ist beibehalten worden, wobei der ursprüngliche Text teils verkürzt, teils der neueren Entwicklung entsprechend erweitert wurde. Verschiedene Kapitel sind neu geschrieben worden. Neu hinzugekommen ist ein Kapitel über Emulsionspolymerisation. Großer Wert wurde auf möglichst vollständige Erfassung der Literatur gelegt.

Nun ist Theorie und Technik eines Gebietes oft nicht leicht unter einen Hut zu bringen, doch ist dies Problem im vorliegenden Buch zufriedenstellend gelöst; trotz Berücksichtigung minutiöser Einzelheiten hat die Lesbarkeit nicht darunter gelitten. Das Streben nach vollständiger Erfassung des Gebietes bedingt es, daß eine kritische Darstellung nicht in Frage kam, der Leser muß selbst zu den beschriebenen Phänomenen und Theorien Stellung nehmen.

Jeder an diesem Gebiet Interessierte wird auch die neue Auflage dieses Buches nicht vermissen wollen, um so mehr, als es als Auskunftsbuch hervorragende Dienste leistet.

J. Stauff, (Frankfurt)

Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. Von H. Hartmann-Frankfurt a. M. VII, 357 Seiten mit 53 Abb. (Berlin 1954, Springer-Verlag). Preis: brosch. DM 46,80, geb. DM 49,80.

Der Autor beginnt seine Ausführungen mit zwei Zitaten: In dem ersten von Immanuel Kant wird bezweifelt, daß „die Chymie jemals mehr als eine systematische Kunst, nämlich eine Wissenschaft genannt werden kann, weil sie der Anwendung der Mathematik stets unfähig bleiben wird (1786)“. Im zweiten Zitat von Dirac (1929) erweist sich Kants Pessimismus als unbegründet. Die Schwierigkeit besteht lediglich noch darin, daß die Gesetze auf mathematische Gleichungen führen, deren Lösung praktisch aus technischen Gründen kaum möglich ist.

Ergänzen wir, daß heute Elektronenroboter als Rechenmaschinen existieren, so könnte man auch dieses letzte äußerliche Argument gegen die „Chymie als Wissenschaft“ als restlos erledigt betrachten.

Die Chemie als Wissenschaft und ihre Anerkennung hängt aber, wie inzwischen längst bewiesen, keineswegs von ihrer mathematischen Formulierbarkeit ab. Sie ist eine echte Kunst des Experimentierens und der experimentellen Intuition. Niemand wird den Ausspruch von London anlässlich seines Vortrags zur Leipziger Woche 1931, daß „mit der Berechnung der homöopolaren Valenzbindung im Wasserstoffmolekül im Prinzip künftighin der Chemiker sein Herumprobieren aufgeben könne und der theoretische Physiker nun alle Reaktionen und Möglichkeiten einfach ausrechnen werde“, wohl als ernst gemeint betrachtet haben. Der Chemiker schätzt das Rechnen, die (eigentliche) Theorie nicht; mit Recht, weiter führt ihn abgesehen von gewissen Hinweisen nur das Experiment.

Kein Zweifel aber besteht darüber, daß man die inneren Gesetzmäßigkeiten, die wirkenden Kräfte und ihren Zusammenhang mit den sonstigen Kenntnissen der Struktur der Materie bei der Bildung von Molekülen aus Atomen, von Kristallen aus Ionen

und Atomen im Grundprinzip kennen möchte; es beruhigt zu wissen, daß letzten Endes alle Naturerkenntnis, die Physik (der Atome und Moleküle), die Chemie, gleichen Grundgesetzen folgen. Und diese Kenntnis und Gewißheit vermittelt das Hartmannsche Buch. Es vermittelt sie aber nicht in der Art, wie man es gemäß anderen Büchern über dieses Thema erwartet.

So suchte Rez. einen Abschnitt, in dem die homöopolare und heteropolare Bindung unter dieser Bezeichnung einander gegenübergestellt werden; und er fand schließlich den (kleinen) Abschnitt „Covalenz und Elektrovalenz“. Er suchte weiter ein „ausführliches Kapitel über die Valenzwinkel, besonders den Tetraederwinkel am Kohlenstoff, die Doppelbindung, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ und Dreifachbindung $\text{HC} \equiv \text{CH}$, so etwa, wie man es in dem Abschnitt von Mrowka in Stuarts „Molekülstruktur“, Verlag Springer sowohl in der 1934er wie in der neuen Auflage liest: Einiges davon war, hier und da verteilt (z. B. im Abschnitt 133), zu finden.

Die Hartmannsche Behandlung des ganzen Gebietes ist eben eine vollkommen andere. Sie geht, ich möchte sagen, vom Allgemeinen zum Speziellen:

Die strenge Berechnung, schon das Ansetzen der Differentialgleichungen, auf denen das Zustandekommen der chemischen Bindungen beruht, führt zu komplizierten, nur mit Näherungen lösbaren Gleichungen (s. Zitat Dirac). Die Gewinnung von Aussagen erfordert also den gesamten modernen mathematischen Apparat der Quantenmechanik, ohne diesen ist ein einigermaßen geschlossener Überblick über die Möglichkeiten nicht erreichbar. Verf. zieht also die Folgerung:

Er stellt an die Spitze eine auf die späteren Anwendungen zugeschnittene Quantenmechanik mit Einführung der entsprechenden Operatoren-, Matrizenrechnung und Gruppentheoretischen Begriffe, d. h. eine Darstellung des gesamten modernen Quantenkalküls. Bis auf 6 Seiten historischen Einblicks zu Beginn besteht das erste Drittel des Buches somit ausschließlich in der Darlegung der quantenmechanischen Grundlagen.

Dieses Vorgehen stellt an den Leser gewisse und für den normalen Chemiker wohl gar erhebliche Voraussetzungen. Vom Verf. aber verlangt es souveräne Beherrschung des ganzen mathematischen Apparates. Jedoch ist die Folge dieses Vorgehens, daß dann in übersichtlicher Klarheit auf Grund des Vorausgehenden alle Grundphänomene der chemischen Bindung gleichsam von selbst zutage liegen und in knapper Art beschrieben werden können (Kap. 9 und 10): Der Begriff „Covalenz“ mit Übergang zur „Elektrovalenz“, die Eigenschaft der Absättigbarkeit, der Aktivierungsenergie, der abgesättigte Charakter der Edelgase, die Symmetrien von Valenzstrukturen und der Valenzwinkel. Im Kapitel „Gemischte Bindungs-Eigenfunktionen“ und mittels des Begriffes „Hybridisierung“ ergibt sich auf Grund von Symmetrie und Gruppenbetrachtung sofort eine Tabelle über „alle physikalisch“ möglichen Valenzstrukturen. Der Weg ist also nicht der meist geübte vom Speziellen zum Allgemeinen (vom Winkel am Sauerstoff zur Pyramide am Stickstoff und zum Tetraeder am Kohlenstoff), sondern auch hier geht der Verf. aus von der allgemeinen Tabelle aller Möglichkeiten, von denen die eben genannten Beispiele Einzelfälle sind.

Diese Art der Behandlung der Dinge und der Darstellung scheint mir einer der erwähnenswertesten Züge des Buches zu sein. Es wird dieses hierdurch nicht leicht lesbar, aber es ergibt sich auf diese Weise ein völlig geschlossenes und damit besonders

befriedigendes Bild der behandelten Probleme, wie man es anders kaum erreichen kann.

Dabei kommt die Sprache schließlich doch auf alle Einzelfragen der Valenzbindung, die Onium-, auf Carbonium- und Carbeniatstrukturen. Der spezielle Teil streift alle die Einzelfragen, die man diskutiert sehen möchte. Bindungsenergien, Komplexbindung, ungesättigte und aromatische Bindung, Dissoziation und Radikal, Ionengitter und metallische Bindung wird einbezogen: Bei den Metallen und Atomgittern als Gebilde nicht lokalisierter Valenz wird aber nicht die Elektronentheorie der Metalle in üblicher Art geboten, sondern gerade vorwiegend das zusammengestellt, was zum Verständnis der metallischen Bindung notwendig ist. D. h. nicht die Elektronenzustände, sondern die Elektronenzustände in Wechselwirkung mit den Atomrümpfen interessieren. Den Schluß bilden Betrachtungen über die Aktivierungsenergien und Reaktivität.

Es ist dem Verf. damit gelungen, von dem komplizierten Gebiet der Theorie der chemischen Bindung eine völlig in sich geschlossene Darstellung zu schaffen. Auch die von Hund aufgezeigte Möglichkeit, entsprechend der Dualität von Welle und Korpuskel, die Feldtheorie der chemischen Bindung aufzubauen, wird in einem Kap. erwähnt. Klar tritt hervor, daß eine „chemische Kraft“ im eigentlichen Sinn „als etwas außerhalb der normalen und bekannten Wechselwirkungen Stehendes“ nicht existiert. Die Bindung kommt immer zustande durch elektrische Kräfte (bis auf geringfügige energetische Beiträge des Magnetismus). Die Deutung der Austauschintegrale als etwas Besonderes im Sinne einer Resonanzkraft geht fehl. Die Austauschintegrale ergeben sich als eine Folge der Quantelung in dem Sinne, daß an bestimmten Stellen zwischen den betreffenden Atomen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen erhöht (bindende Elektronen-Paare) oder erniedrigt werden kann. Diese durch die Quantelung vorgeschriebene Ladungsverteilung führt so über elektrostatische Kräfte zu dem Bild der Valenzkräfte. Magnetische Anteile (Spin) bringen kaum Beiträge zu den Wechselwirkungsenergien, beeinflussen aber wesentlich die Abzählung der Quantenzustände.

Man muß bedauern, daß die in Kapitel 18 kurz angeschnittene Frage der Reaktionsgeschwindigkeit und damit die heikle Frage des Gültigkeitsbereichs der transition state-Theorie nicht auch noch in der klaren Weise des Verf. einer ausführlicheren Kritik unterworfen wurde.

Das Buch darf in keiner Bibliothek des physikalischen und chemischen Bereiches fehlen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Von L. Bergmann. 6. völlig überarbeitete und erweiterte Auflage. XIV, 1114 Seiten mit 609 Abb. (Stuttgart 1954, S. Hirzel Verlag).

Schon 5 Jahre nach der 1. Nachkriegsausgabe (1949) des als Einführung in den Ultraschall allgemein geschätzten und bekannten Buches von Bergmann erscheint nun die 6. Auflage. Entsprechend der raschen Entwicklung des Gebietes ist eine völlige Überarbeitung und erhebliche Erweiterung gegenüber der 5. Auflage eingetreten (30% Vermehrung der Abbildungen und etwa 50% Vergrößerung des Umfangs). Das Buch wird damit zu einem kleinen Handbuch, zumal der Verfasser sich bemüht, das Schrifttum möglichst vollzählig zu erfassen. Neu ist die Voransetzung eines kurzen einleitenden Kapitels über die „Physik

des Schallfeldes“. Aber auch an vielen anderen Stellen wurden die neuesten Erkenntnisse eingearbeitet. Insbesondere ist nun das Gebiet der Relaxation und Dispersion im Bereich der Schallfrequenzen bis zu den letzten Arbeiten hin berücksichtigt worden. Auch Anwendungen in Technik (dispergierende und kolloidchemische Wirkung, Entgasung von Flüssigkeiten und Schmelzen usw.) wie in biologischer und medizinischer Hinsicht sind weitgehend ergänzt und berücksichtigt worden. Hingewiesen sei auf die beiden Anhänge „Ultraschallwellen in Natur und in Architektur“. Das Literaturverzeichnis umfaßt insgesamt 5152 Zitate einschließlich wichtiger Patente und von Prioritätsnotizen mit Titelangaben. Es ist sicher, daß der „Bergmann“ auch oder besonders in der neuen Form „das Nachschlagewerk für das Gebiet des Ultraschalls“ darstellen wird.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Grundlagen der Anstrichwissenschaft. Von A. V. Blom-Zürich. 836 Seiten mit 171 Abbildungen (Basel 1954, Verlag Birkhäuser). Preis: geb. DM 44,70.

Die Anstrichtechnik hat in der Volkswirtschaft eine Bedeutung erlangt, die parallel mit der Hebung des Lebensstandards ständig zunimmt. Aber dieser so wichtige Zweig der Wirtschaft wurde fast bis zur Jahrhundertwende als ein Malerhandwerk betrachtet, weil ihm die wissenschaftliche Grundlage fehlte. In späteren Jahren, besonders seit in der Nitrozellulose ein für die Anstrichtechnik wichtiger Rohstoff erkannt wurde, begann sie, Gegenstand der Wissenschaft zu werden. Ende der 20iger Jahre hat J. Scheiber in seinem Buch „Lacke und ihre Rohstoffe“ die bis dahin der Anstrichtechnik zugrunde liegenden Erkenntnisse zusammengefaßt. Die folgenden Jahrzehnte zeichneten sich aus durch einen stürmischen Aufschwung auf dem Gebiete der Anstrichtechnik, der nicht zuletzt darauf zurückzuführen war, daß Wissenschaft und Technik erkannten, wie fruchtbringend eine Zusammenarbeit für beide Teile auch auf diesem Gebiete ist. Diese Entwicklung fand natürlich in der in- und ausländischen Fachliteratur ihren Niederschlag, aber die Fachgenossen konnten sie begreiflicherweise nur unvollständig verfolgen, da sie verstreut in einzelnen Abhandlungen zu lesen war. Daraus erwuchs die Notwendigkeit eines Werkes, in dem diese Entwicklung zusammengetragen wurde und ihre Begründung fand. So wurde das vor etwa 5 Jahren erschienene Buch von Blom „Organic coatings“ sehr begrüßt. In diesem Buch gibt der Verfasser ein vollständiges Bild über den neuzeitlichen Stand der Anstrichtechnik sowie ihrer wissenschaftlichen Grundlage, die zu diesem Erfolg geführt hat.

In verhältnismäßig kurzer Zeit hat uns Blom mit einem weiteren Werk „Grundlagen der Anstrichwissenschaft“ angenehm überrascht, zumal dieses Buch in deutscher Sprache erschien. Dem neuen Buch liegt im wesentlichen die englische Ausgabe zugrunde, jedoch durch neue Gesichtspunkte und jüngste Errungenschaften auf dem Gebiete der Anstrichforschung ergänzt und erweitert.

Die neuzeitlichen Anstrichstoffe verdanken ihre Entwicklung zum großen Teil den neuen Erkenntnissen auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie. Der Vorstellung über die Filmbildung aus solchen Makromolekülen, sowie über die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Filme liegt heute die moderne Anschauung über Physik und Chemie der Kolloide zugrunde. Blom hat dieser Tatsache

gebührend Rechnung getragen und widmet ihr in seinem Buch ein spezielles Kapitel.

Das Buch bietet dem Fachmann, der über genügend naturwissenschaftliches Rüstzeug verfügt, einen lückenlosen Überblick über den heutigen Stand der Anstrichwissenschaft. Ein solches Rüstzeug ist Voraussetzung für das Lesen des Buches mit vollem Genuß. Bei solchem Werk kommt es nicht allein auf den Inhalt, sondern auch auf dessen Wiedergabe, auf das Didaktische, sehr an. In den „Grundlagen der Anstrichwissenschaft“ sind die einzelnen Kapitel sinnreich aufgebaut und zeichnen sich durch besondere Klarheit aus. Blom versteht es gut, sogar schwierige chemische und physikalische Betrachtungen selbst für Uneingeweihte verständlich zu machen, was auf seine besondere pädagogische Gabe zurückzuführen sein dürfte.

K. Wekua (Berlin)

Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Von E. v. Angerer. Herausgegeben von Hermann Ebert-Braunschweig und Mitarbeiter. 9. vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. VIII, 350 Seiten, mit 118 Abb. und zahlreichen Tabellen. (Braunschweig 1954, Vieweg u. Sohn). Preis: geb. DM 14,80.

Das rasche Nachfolgen der neuen Auflage zeigt, daß der „Angerer“ auch in der neuen Bearbeitung durch Ebert ein in gleicher Weise unentbehrlicher Ratgeber für physikalisches Experimentieren geblieben ist.

Die 9. Auflage unterscheidet sich von der vorangehenden nur durch einen zusätzlichen Abschnitt über Akustik. Im übrigen ist dem in der Besprechung der 8. Auflage (diese Zeitschrift, Bd. 131, Seite 47) Gesagten nichts hinzuzufügen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Vakuum-Pumpen in der Verfahrenstechnik. Von E. L. Holland-Merten. VIII + 166 S., 133 Abb., 32 Tab. (Halle 1951, Wilhelm Knapp-Verlag). Preis: geb. DM 8,20.

In dem Buch wird nach einem einleitenden Abschnitt über Maßeinheiten des Vakuums und die wesentlichste Unterteilung in Druckbereiche, die in der Vakuumtechnik üblich geworden ist, beginnend mit Guericks Versuchen, die Entwicklung und der Aufbau der heute üblichen Druckpumpen beschrieben und behandelt. Ein Anhang bringt einiges über Vakuummeßgeräte, Leitungen und Dichtigkeitsprüfungen. Dieser letzte Abschnitt ist offensichtlich unter Hinweis auf das Handbuch der Vakuumtechnik, erschienen im gleichen Verlag, so kurz gewählt worden. Für die Beurteilung, Betrieb und Auswahl der Pumpen gewährt das Buch eine sehr weitreichende Übersicht auch an Abschätzungsformeln und Diagrammen. Im Labor für die Bibliothek durchaus wünschenswert.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Die Vakuum-Imprägnierung. Von E. L. Holland-Merten. VIII + 120 S., 74 Abb., 11 Tab. (Halle 1951, Wilhelm Knapp Verlag). Preis: geb. DM 7,—.

Imprägnierung ist ein bei technischen Prozessen immer häufiger vorkommendes Verfahren geworden. Es wird dabei öfter das Imprägnieren nach einem Evakuieren als das einfache Imprägnieren durch Überdruckeinspritzung angewendet, wobei das vorausgehende Evakuieren zugleich ein scharfes

Trocknen bedeutet. Meist soll ja durch Imprägnieren gleichzeitig die Feuchtigkeitsaufnahme verhindert und ein Feuchtigkeitsabschluß erreicht werden.

Das Buch geht stark in technische Einzelheiten und betrifft zugleich Randgebiete wie Sterilisation. Es enthält zahlreiche Beispiele und Abbildungen technischer Apparaturen sowie zugehörige Tabellen. Am Schluß ein ganz kurzer Abschnitt über Vakuum-erzeugung. Für die einschlägige Technik sicher eine zweckmäßige Zusammenstellung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Styrene — its polymers, copolymers and derivatives. Von R. H. Bondy, R. F. Boyer. XXII + 1304 S., 353 Abb., 218 Tab., 98 S. Pat.-Tab. (New York 1952, Reinhold Publishing Corporation).

Unter Mitarbeit zahlreicher Fachgenossen bringt diese Monographie über Styrol, seine Polymere und Derivate eine Übersicht über die gesamten umfangreichen Forschungsergebnisse dieser Substanzklasse. Die Forschungsergebnisse für Polystyrol allein sind schon sehr umfangreich, da dieses ein besonders geeignetes Experimentiermaterial darstellt. Wenn nun zu diesen wissenschaftlichen Untersuchungen an Polystyrol die gesamten Erkenntnisse über die Herstellung des Monostyrols, über die Technik der Polymerisation sowohl im Labor als in der Fabrikation hinzugenommen wird, wenn darüberhinaus einbezogen werden die Derivate des Monomeren und ihre Polymerisation, Umsetzungen am Polymeren und die Styrol-enhaltenden Copolymerisate, dann muß man erstaunt sein, daß dies alles in einem Buch von allerdings nahezu 1300 Seiten referiert werden konnte. In einem ersten Kapitel ist das Monomere, die Polymerisation und das Wichtigste der Eigenschaften des Polystyrols, insbesondere der mechanischen und chemischen, dargelegt. Ein zweites Kapitel behandelt die optischen Eigenschaften und ein drittes die elektrischen Eigenschaften. Es folgen dann Betrachtungen über Mischpolymerisate und Derivate, von denen vor allem das Polymethylstyrol, aber auch die Chlorstyrole erwähnt seien. Es folgen große Abschnitte über die Verarbeitung des Polystyrols z. B. im Spritzguß, Folien- und Filmherstellung, über die Möglichkeiten der Verleimung und der Färbung.

Die berücksichtigte Literatur dürfte wohl trotz der Absperrung eines Teils der Welt vom anderen in den Jahren des zweiten Weltkrieges sehr weit-

gehend alles Bekannte und Wesentliche betreffen. Die Darstellung ist instruktiv, gut unterstützt durch zahlreiche Abbildungen. Die rasche Orientierung wird durch Autoren- und Sachverzeichnis vorzüglich gewährleistet.

In Anbetracht der Tatsache, daß eine Beschäftigung mit hochmolekularen Substanzen als eines der einfachen Modelle immer wieder auf das Polystyrol und die Beschäftigung damit führt, läßt dieses Buch für jede Stätte makromolekularer Forschung als Nachschlagewerk als notwendiges Werkzeug erscheinen. Daß es für Industrielabors und Produktionsstätten der Erzeugung wie der Verarbeitung speziell wichtig und unentbehrlich ist, liegt auf der Hand; denn für diese Fälle wurde es ja bevorzugt abgefaßt. Es ist ein Standardwerk über den Kunststoff Polystyrol.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Semi-Micro-Organic Preparations. Von J. H. Wilkinson X, 94 Seiten (Edinburgh 1954, Verlag Oliver and Boyd). Preis: 8 s 6 d.

Das vorliegende handliche Büchlein gibt eine Anleitung zur Ausführung organisch-chemischer Experimente mit kleinen Substanzmengen. Im ersten Teil wird der Experimentator mit den Apparaturen und der Technik zur Anfertigung von Präparaten in Halbmikroform vertraut gemacht. Der zweite Teil bringt eine geschickte Auswahl an Arbeitsvorschriften, die den Studenten Kenntnisse in den wichtigsten organisch-chemischen Reaktionen vermitteln. Die einzelnen Versuche sind sehr gut durchgearbeitet und die Vorschriften klar und praktisch abgefaßt. Das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen hat den Vorteil, daß bei einem minimalen Aufwand an Material und Geld die wichtigsten Praktikumsversuche durchgeführt werden können; auch ist dabei die Gefahr der Entstehung von Bränden und Explosionen, die durch weniger Geübte leicht entstehen können, weitgehend reduziert.

Das Büchlein eignet sich vor allem für Studenten, die die organische Chemie als Hilfswissenschaft betreiben, z. B. Pharmazeuten, Biologen und Studenten des höheren Lehrrachs. Für angehende Organiker müßte der Stoff noch etwas erweitert und theoretisch unterbaut werden. Dem oben genannten Kreis kann das Werk sehr empfohlen werden.

W. Ried (Frankfurt/M.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Broughton, G.-Rochester, **Colloidal and Surface-Phenomena** (Kolloide und Oberflächen-Phänomene). (Ind. Eng. Chem. **46**, 898, 1954). (18 S.)

Ausführliche Übersicht über die im Jahre 1953 erschienene Literatur dieses Gebietes.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

III. Physik, Mathematik und verwandte

a) Physik

Wirtz, K.-Göttingen, **Stand und Aussichten der Gewinnung mechanischer Energie aus Kernreaktionen.** (Phys. Blätter **10**; 359, 1954). (11 S.)

Für die technische Energieerzeugung aus Atomkernreaktionen bieten sich im wesentlichen zwei Möglichkeiten. Der thermische Reaktor benutzt natürliches Uran, in welchem die Kettenreaktion mit langsamen Neutronen am seltenen Isotop ^{235}U abläuft. Die freiwerdenden schnellen Neutronen müssen in einem Moderator gebremst werden. Im „schnellen Reaktor“ mit angereichertem ^{235}U entfällt die Bremsung. Schnelle Neutronen vermögen sich zudem an das häufige ^{238}U und an ^{232}Th anzulagern. Die entstehenden Plutonium- bzw. Uranisotope sind spaltbar. Zu den Atomenergie-Weltvorräten, welche 25mal größer als die Kohlevorräte sind, rechnet man somit alles Uran und Thorium. Die steuerbare Zusammenfügung von leichten Kernen („Wasserstoffbombe“) ist vorläufig noch nicht möglich.

Es wird eine Übersicht über die technischen Probleme und Schwierigkeiten sowie über wirtschaftliche Gesichtspunkte gegeben. Besonders in den Vereinigten Staaten befinden sich Reaktoren für besondere Zwecke teils im Bau, teils in der Planung. Abschließend werden die Möglichkeiten einer friedlichen Atomenergiegewinnung in der Bundesrepublik kurz erörtert.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Pfotzer, G.-Weissenau, **Die instabilen Elementarteilchen I.** (Phys. Blätter **10**; 349, 1954). (10 S.)

Protonen und Neutronen entsprechen nach unserer Deutung zwei möglichen Zustandsformen eines Atombausteines, des Nukleons. Beim Übergang des angeregten Neutronenzustandes in den Protonen-Grundzustand werden π -Mesonen emittiert. Diese zerfallen sofort in leichtere Elementarteilchen, sofern nicht von außen zugeführte Energie die erzeugte Ruhemasse deckt. Die Kernwechselwirkungen können allgemein durch einen dem Photonen-austausch elektrisch geladener Teilchen entsprechenden Mechanismus beschrieben werden. Ungeladene und geladene Mesonen sind die „materiellen Quanten“, welche zwischen den Nukleonen ausgetauscht werden.

Nach einer vereinfachten Übersicht über die Theorie der instabilen Elementarteilchen wird eine Zusammenfassung der bisher beobachteten experimentellen Befunde gegeben. Neben Neutronen, Protonen, π - und μ -Mesonen, Elektronen und Photonen hat man beim Zusammenprall energiereicher Primärteilchen mit Atomkernen auch Teilchen beobachtet, welche schwerer als π -Mesonen sind. Anhand von Nebelkammeraufnahmen werden die beobachteten Erscheinungsformen dieser „schweren“ instabilen Teilchen ausführlich diskutiert.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

IV. Grenzflächenforschung

b) Oberflächeneigenschaften

Zehender, E.-Stuttgart, **Ein Interferenzverfahren zur Untersuchung rauher Oberflächen** (Z. VDI **94**, 456, 1952). (2½ S.)

Oberflächenrauigkeiten größer als 1 μ können mit dem Interferenzmikroskop nicht mehr ausgemessen werden. Das Abdruckfilm-Immersionsverfahren kann auf beliebig rauhe Oberflächen angewendet werden. Unter dem Mikroskop liegt hierbei nicht mehr die Probe selbst, sondern nur ein Abdruckfilm. Die physikalischen Grundlagen und die Durchführung dieses Verfahrens werden näher beschrieben, und an einigen Beispielen wird die Anwendbarkeit gezeigt.

F. Peters (Hagen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Roe, C. P. u. Brass, P. D.-Passaic, N. J., **The Adsorption of Ionic Surfactants and their Gegenions at the Air-Water Interface of Aqueous Solutions** (Die Adsorption ionisierter grenzflächenaktiver Substanzen und ihrer Gegenionen an der Luft-Wasser-Grenzfläche wässriger Lösungen). (J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4703, 1954). (4½ S.)

Messungen der Grenzflächenspannung von Na-Laurat, Dodecylamin-HCl und Na-Dodecylsulfat werden bei konstantem pH und konstanter Gegenionenkonzentration durchgeführt. Unter diesen Be-

dingungen ist die Gibbssche Gleichung für die langkettigen Ionen als einzige Variable des Systems streng gültig. Die Grenzflächenkonzentrationen wurden nahe der kritischen Konzentration konstant, was auch mit Hilfe von radioaktivem Na-Palmitat nachgewiesen werden konnte. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung von den Gegenionen bei konstanter Paraffinkettenkonzentration ergab sich, daß die Menge der adsorbierten Paraffinkettenionen und Gegenionen gleich ist.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Bandel, W.-Kassel, **Über den oxydativen Abbau von Alkalizellulosen aus Buchensulfizellulosestoffen.** (Makromol. Chem. **11**, 87, 1953). (10 S.)

Vf. untersuchte die Kettenlängenverteilung (nach Überführung in die Nitrate) beim oxydativen Abbau von Buchenholz Zellstoff in Abhängigkeit von der Temperatur der Vorreife bzw. des Abbaus. Während bei 22°C die Lockerstellen nach Schulz und Husemann sich in entsprechenden Maximis der Kettenlängenverteilung bemerkbar machen, wird angegeben, daß schon bei einer Erhöhung der Temperatur um nur 4°C eine mehr zufällige Spaltung eintrete. Ähnlich wirkt sich die Benutzung von Kobaltverbindungen als Katalysator aus. Der Abbau mittels Hitze (150°C) erwies sich als ungeeignet.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

d) Elastomere und Weichmacher

Salomon, G. und Chr. Van Der Schee-Delft (Holland), **Ultrarot-Analyse von isomerisiertem, bzw. vulkanisiertem, bzw. oxydiertem Naturgummi.** (J. Polym. Sci. **14**, 181, 1954). (11 S.)

Es wird untersucht, welche Veränderungen im UR-Spektrum des nat. Gummis auftreten, wenn dieser 1.) isomerisiert wird (HCl-Abspaltung aus Poly-isopren-hydrochlorid liefert seitenständige Methylengruppen), 2.) vulkanisiert bzw. 3.) oxydiert wird. Dazu wird das UR-Spektrum verschiedener natürlicher Gummisorten ausführlich besprochen und mit den Spektren der durch die Operationen 1 bis 3 veränderten Gummisorten verglichen. Die einzelnen Adsorptionsbanden werden identifiziert, die absoluten Absorptionsintensitäten werden mitgeteilt. Um die durch Lichtstreuung, verschiedene Filmdicke usw. verursachten Fehler zu eliminieren, wird der Doppelbindungsanteil an Hand des Verhältnisses der Absorptionsintensitäten der CH_3 - und CH_2 -Gruppen zueinander diskutiert. Es zeigt sich, daß isomerisierter Kautschuk 50% der Doppelbindungen in seitenständigen Methylengruppen enthält. Auch beim cyclisierten Kautschuk treten ähnliche Verschiebungen im UR-Spektrum auf, doch kann ein Teil der Absorption bei 11 μ durch die gebildeten Ringe verursacht werden. Vulkanisation mit normalen Beschleunigern verursacht keine merkliche Änderung des CH_3/CH_2 -Verhältnisses. Letzteres wird erst durch Übervulkanisation verändert. Bei der Oxydation lassen sich UR-spektroskopisch drei Fälle unterscheiden: a) Oxydation von gelöstem Gummi führt zu einem starkem Abbau der Makromoleküle, jedoch lassen sich im UR-Spektrum kaum Änderungen feststellen, da die sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte flüchtig sind und bei der Herstellung der Meßproben (Filme) entweichen. Werden dagegen Filme von Naturgummi an Luft oder an ozonhaltiger Luft auf über 200°C erwärmt, so verbleiben die sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte z. T. im Film,

und es können b) die Absorptionsbanden von CO- und OH-Gruppen (Luftoxydation) bzw. c) von CO- und Äthergruppen (Ozon, bzw. mit Benzoylperoxydzusatz gegossene Filme) beobachtet werden.

O. Broens (Marburg/L.)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Heering, H.-Berlin, **Kunststoffe in der Elektrotechnik.** (ETZ B 4, 179, 1952). (5½ S.)

An Hand zahlreicher Beispiele wird das umfangreiche, alle Zweige der Elektrotechnik berührende Gebiet der Kunststoffe geschildert, und es wird gezeigt, wie die verschiedenen Kunststofftypen durch Polymerisation und Polykondensation entstehen. An praktischen Beispielen werden die auch für die Elektrotechnik wichtigen Unterschiede zwischen unvernetzten und vernetzten, zwischen thermoplastischen und härtbaren Kunststoffen besprochen.

F. Peters (Hagen)

Hoppe, P.-Leverkusen, **Neue Kunststoffe auf der Grundlage von Desmophen und Desmodur.** (Z. VDI 94, 484, 1952). (3½ S.)

Nach dem von O. Bayer und seinen Mitarbeitern entwickelten Diisocyanat-Polyadditionsverfahren können hochmolekulare Verbindungen als Grundstoff von Kunststoffen gewonnen und verarbeitet werden, die sich durch eine außerordentliche Variationsbreite auszeichnen. Die Kombinationsmöglichkeiten von auf diese Weise erhaltenen Polyestern (Desmophen) mit Diisocyanaten (Desmodur) sind sehr vielseitig. Diese beiden Stoffe ergeben in bestimmten Mischungsverhältnissen mit Füllstoffen, Farben, Beschleunigern, Wasser usw. eine Reihe von Kunststoffen, die als „Vulcollan“ zu hochelastischen, homogenen Kunststoffen, als Moltepren zu sehr leichten Schaumstoffen, sowie als Streichmassen zum Imprägnieren von Geweben, als Kleber, Bindemittel, und Lacke oder auch als Preßmassen verarbeitet werden können.

F. Peters (Hagen)

Waeser, B.-Elmshorn, **Silicone.** (Werkstoffe u. Korrosion 3, 98, 1953). (3½ S.)

Herstellung und Eigenschaften der Silicone, die seit 1944 technische Bedeutung erlangt haben, werden geschildert. Haupteigenschaften der Silicone sind: Wärmebeständigkeit, Hydrophobie und Plastizität. Die harzartigen flüssigen oder kautschukartigen Körper dienen z. B. als Imprägnier-, Binde- und Isoliermittel, zum Aufbau von Schichtstoffen, als hydraulische Flüssigkeiten, als Schmiermittel, als Antischaummittel, als Hilfsstoffe beim Schweißen glatter Oberflächen, zur Fabrikation von Lacken, Oberflächenschutzmitteln oder Kautschuken, als Schutzüberzüge, zum Wasserfestmachen von Papier, zur Papierleimung, als Zusatz zu Schädlingsbekämpfungsmitteln, zum Holzschutz, zur Herstellung von Gußformen und als Gelmittel. Als Beispiele werden die Erzeugnisse der Dr. A. Wacker GmbH., München und der Dow Corning Corp., Midland/Michigan, aufgeführt. In Tabellen werden Zahlen für die Festigkeitswerte und die chemische Beständigkeit gegeben.

F. Peters (Hagen)

Coleman, D.-Manchester, **Block-Copolymere: Copolymerisation des Äthylen-terephthalats mit Polyoxäthylen-glykolen.** (J. Polym. Sci. 14, 15, 1954). (13 S.)

Im allgemeinen ändert sich bei der Copolymerisation von Polyäthylen-terephthalat mit Glykolen oder zweibasigen Säuren das Verhältnis amorph/kristallin, der Schmelzpunkt, die Zugfestigkeit und die Beständigkeit gegen Alkalien nehmen ab. Andererseits ist eine Vergrößerung des amorphen Anteils erwünscht, sofern sich in den amorphen Bereichen hydrophile Gruppen unterbringen lassen, die eine bessere Anfärbbarkeit der Faser ermöglichen. Der Aufbau des natürlichen Seidenfibroids wies dem Verfasser den Weg zu einer planmäßigen Modifizierung des Poly-terephthalats. Im Seidenfibrion treten pro Makromolekül zwei, etwa 170 Å lange Segmente auf, die sperrige Seitenketten enthalten und daher in amorphen Bereichen liegen. Dementsprechend baute der Verfasser ähnlich lange Polyoxäthylen-glykole vom M. G. 1000 bis 6000 durch Copolymerisation in die Polyäthylen-terephthalatketten ein. Die Darstellung hochschmelzender „Block-Copolymere“, die bis zu 30% Polyoxäthylenglykol enthalten, wird beschrieben. Die Anfärbbarkeit, reversible Wasserab- und -desorption und die Biegsamkeit der aus der Schmelze gezogenen Fasern sind wesentlich höher, die Zähigkeit und Dehnbarkeit sind gegenüber dem unmodifizierten Polyterephthalaten unverändert. Da der Molenbruch des Polyoxäthylens < 2% ist, wird der Schmelzpunkt nur unwesentlich und linear mit dem Molenbruch erniedrigt. Die günstigsten Molegewichte des Polyoxäthylens liegen zwischen 2800 und 1000. Der kristalline Anteil ist, wie Röntgenogramme zeigen, kaum verändert. Das Copolymere enthält, wie Extraktionsversuche mit Benzol zeigen, kein freies Polyoxäthylen. Durch Hydrolyse mit Ba(OH)₂ läßt sich das Polyoxäthylen fast quantitativ und unabgebaut wiedergewinnen.

Werden die Polyoxäthylenmoleküle als Seitenketten eingeführt, so lassen sich Fasern mit ähnlichen Eigenschaften herstellen. Wird dagegen mit Polyoxädecamethylen-glykol copolymerisiert, so sind in den amorphen Bereichen die hydrophilen Äthergruppen zu selten, als daß eine Verbesserung der Anfärbbarkeit erreicht würde. Von allen modifizierten Poly-terephthalaten können Fasern bei tieferer Temperatur als beim reinen Polyterephthalat gezogen werden.

Da die Fasern der modifizierten Terephthalate gegen UV-Licht unbeständig sind und, falls gefärbt, schneller ausbleichen als die Fasern normaler Terephthalate, besitzen sie kein technisches Interesse.

O. Broens (Marburg/L.)

Wiegandt, H. F. u. Thorpe, R. G.-Ithaca, N. Y., **Polymerisation.** (Ind. Eng. Chem. 46, 1870, 1954). (12 S.)

Bericht über die im Jahre 1953 erschienenen Arbeiten über Polymerisation.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Fuhrmann, W., **Dehnungsmechanik von Haaren II.** (Melliand Textilber. 34, 1022, 1953). (3 S.)

Vf. untersucht die Änderung des Belastungsdehnungsdiagramms nach Behandlung mit Thiohglykolsäure und dgl. sowie nach anschließender Härtung mittels Wasserstoffsuperoxyd. Er denkt sich das Haar aus spindelförmigen Bauelementen, bestehend aus elastischer Zellsubstanz, aufgebaut, welche durch einen plastischen Kitt miteinander verbunden sind.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Klare, M.-Rudolstadt, **Die synthetischen Fasern.** (Technik 7, 175, 1952). (4½ S.)

Von den „halbsynthetischen“ Kunstfasern auf Basis Zellulose werden die synthetischen Chemiefasern unterschieden, für die kein Rohstoff benötigt wird, der durch einen pflanzlichen oder tierischen Wachstumsprozeß entstanden ist. Im einzelnen werden Herstellung, Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von synthetischen Fasern aus polymerisierten Vinylverbindungen wie PeCe-Faser, Rhovyl, Fibrovyl, Thermovyl, Isohyl, Vinyon, Saran, Velon, PeCe 120, PAN und Orlon sowie der Polykondensatfasern Nylon, Perlon und Trylene besprochen.

F. Peters (Hagen)

d) Textilveredlung und Färberei

Smith, A. R.-Oldbury (b. Birmingham), **The Application of Resins to Textiles** (Die Anwendung von Harzen bei Textilien). (J. Soc. Dyers Col. 70, 381, 1954). (11 S.)

Die untersuchten Harze sind Kunstharze, und zwar Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Melamin-Formaldehydharze und andere Kunstharze auf Formaldehyd-basis sowie Polyvinyl-Harze. Geprüft wird ihr Einfluß auf Knitterfestigkeit und Schrumpfbeständigkeit, Farbechtheit, Wasserabstoßung bzw. Wasserdurchlässigkeit, Entflammbarkeit und Schiebefestigkeit von Geweben. Amino-Harze sitzen wegen ihrer chemischen Verwandtschaft auf Nylon fester als andere Harzarten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Vogel, A.-Zürich, **Zur Feinstruktur von Ramie.** (Makromol. Chem. 11, 111, 1953). (20 S.)

Für die Untersuchungen wurde gebleichte Ramie aus Floridagras sowie die Methode der doppelten Beschattung mittels Chrom unter Elektronenmikroskop mit elektromagnetischen und elektrostatischen Linsen benutzt. Die Aufdampfschicht betrug 20–40 Å. Technik und Auswertung der Messung der Fibrillen-Dicke bzw. Höhe wird ausführlich beschrieben. Die Vorbereitung bzw. Aufspaltung zu Mikrofibrillen erfolgte teils mechanisch (Ultraschall), teils chemisch (hydrolytisch bzw. oxydativ). Bei der Hydrolyse erfolgt Querspaltung in unregelmäßigen Abständen, wobei Partikel von 80–100 Å Breite und 300–1000 Å Länge auftreten. Bei lediglich mechanischer Zertrümmerung beträgt die Mikrofibrillenbreite 170–200 Å und die Dicke 30 Å.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Goring, D. A. I.-Halifax, Canada, **The Effect of Hydrogen Ion Concentration on the Viscosity and Electrophoretic Mobility of Solutions of Sodium Carrageenate** (Der Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration auf Viskosität und elektrophoretische Beweglichkeit von Natrium-Carageenat-Lösungen). (J. Coll. Sci. 9, 141, 1954). (8 S.)

Irishes Moos (Chondus Crispus) wurde mit Acetatpuffer vom $pH = 6$ eine Stunde lang bei 60° extrahiert, um Carageenin in Lösung zu bringen. Das rohe Polysaccharid wurde dann durch Fällung mit absolutem Alkohol isoliert und durch Auflösung in Acetatpuffer ($pH = 5,5$) in Natrium-Carageenat über-

geführt. Sämtliche Kationen, außer Natrium, wurden dann durch Dialyse gegen diese Pufferlösung entfernt. Die (intrinsic) Viskosität der wäßrigen Lösung blieb innerhalb von $\pm 2\%$ im pH -Bereich 3,5–11,6 konstant, nahm aber bei geringeren pH -Werten ab. Die mittlere elektrophoretische Beweglichkeit betrug $0,000294 \text{ cm}^2/\text{Volt. sec.}$ und änderte sich nicht innerhalb des Intervalles: pH 2,0–10,0. 15-stündiges Erhitzen der Lösung bei 50° erniedrigte etwas die (intrinsic) Viskosität der Proben bei pH -Werten oberhalb 6,0. Der Effekt wurde stärker mit zunehmender Azidität und war bei pH 3,5 stark ausgeprägt. Bei gefriergetrockneten Proben von Na-Carageenat verringerte sich nach 80-tägiger Aufbewahrung bei 4° (oder nach 20 Tagen bei Zimmertemperatur) die (intrinsic) Viskosität.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Cheesman, D. F. u. H. Schuller-London, **On the Surface Inactivation of Pepsin** (Oberflächen-Denaturierung von Pepsin). (J. Coll. Sci. 9, 113, 1954). (8½ S.)

Unimolekulare Pepsinfilm wurden nach einer hier beschriebenen Methode hergestellt und in eine Petrischale gespült, die Hämoglobin enthielt. Man bestimmte nun die Aktivität des Pepsins durch seine enzymatische Wirkung in diesem Medium. Sie wird dann Null, wenn die vollständige Ausbreitung des Filmes erreicht ist. Offensichtlich hat also ein völlig entfalteter Pepsinfilm seine enzymatische Aktivität verloren. Letztere steigt proportional der Quadratwurzel der Oberflächenkonzentration des adsorbierten, ungestreckten Proteins an. Man vermutet, daß ein völlig entfaltetes Pepsinmolekül an der Grenzfläche Luft/Wasser nur sehr schwer wieder eine aktive Konfiguration zurückgewinnen kann.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Jensen, C. E. und J. Koefoed-Kopenhagen, **Flow Elasticity of Hyaluronate Solutions** (Fließ-Elastizität von Hyaluronat-Lösungen). (J. Coll. Sci. 9, 460, 1954). (5½ S.)

Lösungen von reinem Kalium-Hyaluronat wurden mit der Oestroskop-Anordnung nach Scott-Blair untersucht, wobei sich ein gut-definierter elastischer Rückstoß zeigte. Rückstoß und Viskosität wurden bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt; maximaler Rückstoß trat in 0,25%iger Lösung auf. Diese stabilen und definierten Lösungen eignen sich vortrefflich zur Untersuchung der Erscheinungen der Fließ-Elastizität und des elastischen Rückstoßes. Einige vorläufigen Ergebnisse werden aufgeführt. Nach einem hier vorgeschlagenen Modell wird die Elastizität auf Brückenbindungen zurückgeführt, während speziell als Ursache für das Fließen betrachtet wird, daß labiler Wasserstoff solche Brücken bildet.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Ross, S. u. A. M. Silverstein-New York, **Hemolysis by Colloidal Electrolytes** ((Hämolyse durch Kolloid-Elektrolyte). (J. Coll. Sci. 9, 157, 1954). (9 S.)

Die Mindestkonzentration an Seifenlösungen, die erforderlich ist, um 50% der roten Zellen in einer Standard-Zellensuspension in 15 Minuten bei 20 und 37° zur Hämolyse zu bringen, wurde für die einzelnen Glieder der homologen Reihen der n-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammonium-chloride und der Na-n-Alkylsulfate bestimmt, worin die Kettenglieder 8, 10, 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatome enthielten.

Maximale Aktivität wurde im Intervall C_{12} – C_{16} beobachtet. Der festgestellte Einfluß der Kettenlänge verträgt sich mit der Theorie über die Hämolysen durch oberflächenaktive Substanzen, wie sie von Pethica und Schulman entwickelt wurde. Messungen mit Dodecyl-trimethyl-ammonium-chlorid ergaben, daß diese Substanz hämolytisch weniger aktiv ist als die analoge Benzyl-dimethyl-ammonium-Verbindung, die ihrerseits wiederum nicht die Aktivität des Na-dodecylsulfats erreicht. Die primären Angriffspunkte für die Hämolysen bildeten die Ionengruppen an der Zellenoberfläche. Durch Ketten konnte man die hämolytische Aktivität von Na-Alkyl-sulfaten gegenüber Zellen, die hervorgerufen wird durch Acetylierung der Aminogruppen an der Zellenoberfläche, zwar stark reduzieren, aber die entsprechende Aktivität einer Kationenseife gegenüber den so veränderten Zellen blieb praktisch erhalten.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Schmidt, K. G.-Bonn, **Welche Stäube in der keramischen und Glasindustrie sind gesundheitsschädlich?** (Ber. Deutsche Keram. Ges. 31, 355, 1954). (8½ S.)

Die Silikose ist auch heute noch die häufigste Berufskrankheit, doch steht die Anfälligkeit in der Keramik an zweiter Stelle und tritt weit hinter dem Bergbau zurück. Außer der persönlichen Disposition sind für ihr Auftreten weitere 4 Faktoren maßgebend: Staubdichte, Einwirkungszeit des Staubes, Staubfeinheit und mineralogische Zusammensetzung des Staubes.

Da der Stadtmensch sein Leben lang erhebliche Mengen SiO_2 -haltiger Staube einatmet, ohne silikotisch zu werden, scheint es eine maximale Staubmenge zu geben, die erträglich ist. Sie ist aber nicht bekannt. Richtlinien des Internationalen Arbeitsamtes in Genf bezeichnen jedoch 175 Teilchen/cm³ mit Quarzgehalt > 50% und 1750 Teilchen/cm³ mit Quarzgehalt < 5% als zulässige Höchstkonzentration. Nur Staube, die kleiner sind als 5 μ dringen in die Lunge ein, nur solche unter 2 μ gelangen in die Alveolen. Intratracheale Versuche mit Feuerstaub verschiedener Korngröße ergaben, daß 10 Teilchen von 1–2 μ gefährlicher sind als 63 Teilchen von 0,5–1 μ , und diese wieder gefährlicher als 135 Teilchen von 0,5 μ . Danach kommt den Teilchen von 1–4 μ die größte Gefährlichkeit zu.

Quarz, Cristobalit und Tridymit sind zweifellos die gefährlichsten Staube, dagegen erweisen sich amorphe Kieselsäure (Quarzglas, Opal) als wesentlich weniger gefährlich, und Silikatgläser scheinen überhaupt ungefährlich zu sein. In der Glasindustrie scheint Silikose nur durch quarzhaltige Schleifscheiben hervorgerufen zu werden. Besondere Gefährlichkeit haben Mischstaube von Quarz und Kohle, wobei bituminöse Kohle stärker wirkt als anthrazitische. Dagegen sind Mischstaube aus Quarz, Feldspat, Glimmer, Kaolin weniger gefährlich, als ihrem Quarzgehalt entspricht. Man kann also von einer abschwächenden Wirkung dieser Mineralstaube sprechen, ein für die Keramik günstiger Faktor, aber noch nicht hinreichend untersucht. Reiner Feldspat und reiner Kaolin scheinen überhaupt ungefährlich zu sein. Anders verhalten sich Staube geglühter Massen, da diese Cristobalit und Mullit enthalten. Sehr gefährliche Mischstaube sind dagegen solche aus Quarz und Flußspat (Emailindustrie). In der Zementindustrie tritt Silikose nur selten auf.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XIII. Wasser und Abwasser

Hettche, O., **Registriergerät zur Bestimmung von grenzflächenaktiven Stoffen in Trink- und Abwasser.** (Vom Wasser 20, 137, 1953). (10 S.)

Die in den letzten beiden Jahrzehnten außerordentlich angestiegene Herstellung synthetischer Waschmittel, die letzten Endes in die Abwässer und in die Flüsse fließen und bereits in den USA die Kläranlagen ruinieren, macht eine Kontrolle aller Wässer notwendig. — Das hier beschriebene, gemeinsam mit Ref. konstruierte Gerät beruht auf der von ihm (Kolloid-Z. 67, 26, 1934; Z. anal. Chem. 100, 6, 1934) beschriebenen Methode, die langsame Wanderung der grenzflächenaktiven Stoffe in die Wasseroberfläche durch kurzzeitige Ausbreitung des Wassers zu einem Film zu beschleunigen und durch sofort nachfolgende Zusammenschiebung der großen Oberfläche zu konzentrieren; die hierdurch erzielte Depression der Oberflächenspannung wird mit Hilfe einer Torsionswaage gemessen.

Das Herz des Gerätes ist ein Glasgefäß, das von einer Zuführungsrinne umgeben ist, aus der das Wasser über die Kante in das Innere des Glasgefäßes fließt. Um die Benetzbarkeit des Glasrandes zu erhöhen, damit ein gleichmäßiges Überfließen zustandekommt, ist der Gefäßrand mit zahlreichen Glashäkchen besetzt. Man kann nun entweder die Zeit bestimmen, die erforderlich ist, um eine bestimmte einstellbare Depression zu erreichen, oder man kann in gleichen Zeitabständen die Stärke der Depression messen. Das ununterbrochen über den Rand fließende Wasser füllt vermittels eines Niveaureglers das Gefäß von unten her bis zur Höhe des Meßringes auf. Während im ersten Fall der Ring infolge Erreichen der eingestellten Depressionszahl abreißt, sorgt im zweiten Fall ein Synchronmotor durch ein Zahnradgetriebe für das stets neue Spannen der Waage. Der hochschnellende Ring berührt Kontakte, die über ein Relais die Entleerung des Gefäßes auslösen und dann für seine Neufüllung sorgen. Die Ergebnisse werden auf einer Trommel von z. B. 8 stägiger Laufzeit mit Hilfe des Zahnradgetriebes notiert. — Bei einer Wassergeschwindigkeit von 40 l/Min. sind 7 mg des Waschmittels „Pril“ in 1 m³ meßbar. Es werden Registrierkurven von Grundwässern gezeigt. Ein Diagramm, das auf einer Elbfahrt gewonnen wurde, läßt deutlich die verschiedenartigen Zuflüsse im Hamburger Gebiet erkennen. Das Gerät erlaubt den Anschluß von Alarmanlagen bzw. Relaissteuerungen in bekannter Art.

K. Schultze (Hamburg)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Migeotte, P. G. u. H. P. C. Vandecapelle-Charleroi, **Das Verhalten des Glases — Fließen und Relaxation.** (Glastechn. Ber. 27, 405, 1954). (4½ S.)

Ziel der Arbeit ist, die Relaxationsgeschwindigkeit eines unter Spannung stehenden Glases kennen zu lernen, die man bisher auf Grund des Maxwell'schen Gesetzes oder der Regel von Adams und Williamson abschätzt. In einer unter Druckspannung gesetzten Glasprobe kann man ein Feld gleichmäßiger Beanspruchung erzeugen, deren Wert sich nach Belieben festsetzen läßt. Dieses Verfahren erlaubt es, die inneren Spannungen durch solche zu ersetzen, die von einem System äußerer Kräfte hervorgerufen werden. Die Zeit/Formänderungskurve bei konstanter Belastung und konstanter Tempera-

tur zeigt 3 Abschnitte: Elastische Nachwirkung, viskose Formänderung und spontane Formänderung und drückt so das Fließverhalten des Glases aus. Die Relaxationskurve (Zeit/Spannung) zeigt asymptotische Annäherung an die Zeitachse. Es zeigt sich, daß die oben genannten Gesetze nicht als Berechnungsgrundlage dienen können. Dividiert man aber die Ordinaten der Spannungsabnahmekurven durch die Anfangsspannung, so erhält man eine δ/δ_0 -Zeitkurve, aus der hervorgeht, daß die Geschwindigkeit der Spannungsabnahme der Anfangslast proportional ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Konopicky, K. und H. Woelk-Bonn, **Über die Benetzung feuerfesten Materials durch geschmolzenes Glas.** (Glastechn. Ber. 27, 409, 1954). (5½ S.)

Es wurde versucht, die bekannte Anhängigkeit zwischen Benetzung einer Unterlage und der Oberflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens auf solche Systeme zu übertragen, bei denen die Unterlage ein poröser Körper (feuerfester Stein) und der Flüssigkeitstropfen eine Glasschmelze ist. Hierbei ist der Benetzungsvorgang mit einem Einsaugvorgang und der hemmenden Wirkung des Randeffektes der Poren gekoppelt, der darin besteht, daß sich die Flüssigkeit am Rande großer Poren staut, bis die benetzende Kraft groß genug geworden ist, um diesen Widerstand zu überwinden. Es zeigt sich aber, daß die Benetzung außerdem noch von einer Reihe anderer Faktoren beeinflusst wird, die wenigstens zum Teil in einer chemischen Reaktion zwischen Steinoberfläche und Glas liegen. Jedenfalls läßt sich die Frage nach der Haltbarkeit eines feuerfesten Steines nach der Methode der Randwinkelmessung nicht eindeutig beantworten. Der Vorgang der Einsauggeschwindigkeit von Flüssigkeitstropfen durch poröse Unterlagen wurde an den Systemen Sand bzw. Glasfritte bzw. gebrannte Schamotte/Öl bzw. Glycerin untersucht: Die Einsauggeschwindigkeit ist um so größer, je größer die Porenweite der Unterlage ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Pepperhoff, W.-Duisburg-Huckingen, **Ultrarote Reflexionsspektren binärer Blei-Silikat-Gläser.** (Z. Elektrochemie 58, 520, 1954). (2 S.)

Die ultraroten Reflexionsspektren einfach schmelzbarer Quarzgläser mit mehr oder weniger PbO-Zusatz wurden im Bereich von 9–11 μ ausgemessen. Die Lage des Reflexionsmaximums erlaubt gewisse Folgerungen für die chemische Zusammensetzung. Ein Vergleich mit dem Zustandsdiagramm dürfte den Schluß gestatten, daß die in der Schmelze beobachteten Verbindungen wenigstens zum Teil auch im glasigen Zustand vorhanden sind.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Ramsauer, R.-Witten/Ruhr, **Anwendung des Schlierenmikroskopes zur Untersuchung der Schichtung von Tafelglas.** (Glastechn. Ber. 27, 374, 1954). (7 S.)

Tafelglas zeigt senkrecht zur Schnittkante eine Reihe von regelmäßigen Streifen. Mit Hilfe der von Schardin entwickelten farbigen Schlierenmethode wurde diese Schichtung eingehend untersucht. Durch eine Vielzahl von Temperaturversuchen kommt der Verf. zu dem Schluß, daß es sich dabei um rein „chemische Schlieren“ handelt. Es wurden zeitliche Änderungen beobachtet, indem sich neue Schichten in

einer Mittelachse bildeten und von dort zu den Oberflächen wanderten. Daraus könnte auf einen gewissen Zusammenhang mit der Strömung des Glases in der Schmelze geschlossen werden. Ein Vergleich der Schichten mit Inhomogenitäten in optischen Gläsern und Hohlglas erscheint durchaus zulässig. Dem Wunsche, ein quantitatives Maß für die Schlierigkeit einzuführen, steht entgegen, inwieweit der Grad oder die Zahl der Schlieren mehr ins Gewicht fallen.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Jebesen-Marwedel, H.-Gelsenkirchen, **Schlieren- und spannungsoptisches Verhalten methodisch inhomogener Glasschmelzen.** (Glastechn. Ber. 27, 357, 1954). (17½ S.)

Schlieren werden meist aus der Schmelze übernommen und entstehen zusätzlich an den Grenzflächen des feuerfesten Schmelzgefäßes. In Ergänzung zu den bekannten quantitativen Meßverfahren ist eine qualitative Methode erwünscht, die das Verhalten der Schlieren in der Schmelze systematisch verfolgt. Als Indikator dienten hier die immer mit den Schlieren verbundenen Spannungen, welche mit einer Art Polarisationsmikroskop farbphotographisch festgehalten wurden. Mit diesem eigens dafür geschaffenen Gerät wurde eine große Zahl von methodisch aufgebauten Schmelzpräparaten untersucht und die Ergebnisse anhand vieler schwarz-weißer und farbiger Abbildungen ausführlich diskutiert. Insbesondere werden u. a. angeführt: der Einfluß einer Schichtung von spezifisch verschieden schwerem Glas, der Beaufschlagung des Glases mit Galle, die gegenseitige Durchdringung verschiedener Glasschichten und der Einfluß der Lösung von feuerfestem Steinmaterial.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Löffler, J.-Witten/Ruhr, **Die Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung.** (Glastechn. Ber. 27, 381, 1954). (11 S.)

Schlieren im erkalteten Glas werden auf rein chemische Strukturunterschiede zurückgeführt. Die Frage nach der chemischen Zusammensetzung gibt auch den besten Anhaltspunkt für die Herkunft der Schliere. Daher wurde ein chemisch-physikalisches Meßverfahren entwickelt, das — wie eingehende Untersuchungen an künstlichen Proben ergaben — Aussagen über Art und Herkunft der Schliere gestattet. Die Auflösungsgeschwindigkeit des betreffenden Glasschnittes in Flußsäure, die „Ätzbarkeit“ liefert bei gleichen äußeren Bedingungen ein eindeutiges Maß für die Zusammensetzung. Die durch Schlieren bedingte verschiedene Lösungsgeschwindigkeit, die Unebenheit des Profils, kann mit Hilfe eines Michelson-Interferometers recht genau erfaßt werden. Quantitative Ergebnisse über die Ätzbarkeit von Mischungen verschiedenen SiO_2 -, Al_2O_3 - und Na_2O -Gehaltes sind tabellarisch zusammengestellt. In einem Nachtrag berichtet der Verfasser über Borfluorwasserstoffsäure als Ätzmittel, das die vorher nur über einen Umweg mögliche Trennung von Kieselsäure- und Tonerdeschlieren direkt ermöglicht.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Dinger, K.-Gelsenkirchen, **Optische Prüfung von Tafelglas mit einem Schardin-Gerät.** (Glastechn. Ber. 27, 287 1954). (3 S.)

Zur Beurteilung von Tafelglas in der laufenden Produktion ist ein schnelles Prüfungsverfahren er-

wünscht, das die direkte Ablesung von Gütewerten ermöglicht. Die farbige Schlierenmethode von Schardin wurde durch eine drehbare Anordnung der Prüfscheibe im Strahlengang erweitert. Eine farbige Ringblende wurde so eingerichtet, daß eine bestimmte Lichtablenkung durch das Objekt eine bestimmte Farbe auf der Empfänger-Mattscheibe bedingt. Die Neigung der Prüfscheibe, welche rot auftreten läßt, dient als Maß der optischen Homogenität des Glases.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Haase, Th.-Freiberg (Sachsen), **Untersuchungen zur Bildsamkeit keramischer Massen.** (Silikat-Zeitschr. 5, 429, 1954). (3¼ S.)

Unter bewußter Vermeidung des Wortes „Plastizität“ bespricht Verf. einige mechanische Erscheinungen der „Bildsamkeit“ von Tonmassen. Bei der Dehnung von Tonsträngen geht dem Zerreißbruch eine gleitende Verformung voraus, die sich in Rißbildungen äußert, die etwa 45° gegen die Richtung der Zerreißkraft geneigt sind. Es stellt sich heraus, daß die Orte der Rißbildung eine starke gleitende Verformung erlitten haben, wodurch sich das Gefüge durch Entmischung oder Ausrichtung der Teilchen geändert hat. Risse werden um so später auftreten, je leichter das Material gleitet, d. h. je geringer die Viskosität und je größer die Zusammenhangskraft der Teilchen (die Zerreißfestigkeit der Masse) ist. Damit erweist sich die Bildsamkeit proportional der Trennfestigkeit und umgekehrt proportional der Viskosität.

Mit einem Vergleich mit dem bekannten Nortonschen Versuch der „künstlichen“ Bildsamkeit unbildsamer Stoffe, z. B. Sand in evakuierten Gummiblasen, behandelt Verf. die Bildsamkeit evakuierter keramischer Massen und findet aus messenden Versuchen, daß die Behandlung von Massen in der Vakuumpresse keine wesentliche Steigerung der Bildsamkeit hervorruft.

Bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten wird die Bildsamkeit plastischer Massen noch weiter gesteigert; denn eine Schlagdeformation erzeugt im Gegensatz zur Druckdeformation kein Reißen der Probekörper, eine Erscheinung, die die Praxis unangesprochenermaßen seit langem kennt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Schröder, W.-Thale/Harz, **Richtlinien über die Gestaltung und Verwendung von Sinterisen-Gleitlagern.** (Technik 7, 181, 1952). (8 S.)

Infolge der Porosität zeichnen sich Gleitlager aus Sinterisen durch besondere Laufeigenschaften sowie ein besonderes Notlaufverhalten aus. Das Sinterisen ist auf Grund seiner Struktur ein geeigneter Träger für eine Vorratsschmierung. Die in der Praxis bisher gesammelten Erfahrungen hinsichtlich Werkstoffeigenschaften, Herstellung, Bearbeitung des Sinterisens, Gestaltung und Laufbedingungen, Schmierung, Toleranzen, Einsatzbereich und Belastung werden zusammengestellt.

F. Peters (Hagen)

Haase, L.-Berlin, **Deckschichten- und Schutzschichtenbildung.** (Werkstoffe und Korrosion 3, 198, 1952). (7½ S.)

Die Begriffe „Deckschicht“ und „Schutzschicht“ werden definiert, und die verschiedenen Bildungs-

formen und Wirkungen werden in chemischer und elektrochemischer Beziehung erläutert. Von Primärvorgängen der Korrosion kann nur gesprochen werden, wenn allein das Metall und der Elektrolyt beteiligt sind, Sekundärvorgänge liegen vor, wenn die Primärvorgänge von Bestandteilen des Elektrolyten wesentlich beeinflusst werden. An Hand einer Reihe von praktischen Beispielen werden die vielen Faktoren, die eine Schichtbildung beeinflussen, aufgezeigt.

F. Peters (Hagen)

Wranglen, G.-Stockholm, **Elektrolytische Abscheidung von Metallpulvern.** (J. Electrochem. Soc. 97, 353, 1950). (7½ S.)

Metallpulver können elektrolytisch auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt werden: durch direkte Abscheidung an der Kathode und durch Mahlen eines spröden kathodischen Niederschlages. In der vorliegenden Arbeit werden die Grundlagen der ersten Methode behandelt. Drei Faktoren sind für die Bildung pulverförmiger Niederschläge von Bedeutung: geringe Metallüberspannung, Verarmung des Kathodenfilms an Metallgehalt und Hydroxydbildung im Kathodenfilm. Diese drei Faktoren können zusammenwirken oder sie können unter verschiedenen Bedingungen der Elektrolyse wirksam sein. Die Herstellung von Kupfer-, Zink- und Cadmumpulver durch kathodische Abscheidung wird näher beschrieben.

F. Peters (Hagen)

Evans, U. R.-Cambridge, **Das Korrosionsproblem: Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft.** (Werkstoffe u. Korrosion 3, 165, 1952). (7½ S.)

An 5 Beispielen: 1. Korrosion von Kondensatorrohren von Seeschiffen, 2. Verhütung der Oxydation und des Anlaufens, 3. Schutz von Stahl durch Spritzüberzüge, 4. Verwendung von zinkreichen Farbstrichen und 5. Bronze-Krankheit werden das Wesen und die Bekämpfung der Korrosion erläutert.

F. Peters (Hagen)

Piatti, L., **Veränderungen von Korrosionen durch Netzmittel. III. Der Einfluß der Konstitution kationaktiver Netzmittel.** (Werkstoffe u. Korrosion 3, 186, 1952). (2 S.)

In Fortführung früherer Untersuchungen (Werkstoffe u. Korrosion 2, 441, 1951) wurden auch kationenaktive Netzmittel als Korrosionsschutzmittel geprüft. In einem Fall ergab sich ein praktisch vollkommener Schutz von Stahl, im anderen ein wesentlich stärkerer Angriff als in Wasser ohne Zusatz, obwohl beide Produkte sich vom gleichen monoacetylierten Diamin ableiteten und sich durch den Substituenten unterschieden. Die Oberflächenspannung der verwendeten wässrigen Lösungen war nur wenig verschieden. Da demnach die chemische Konstitution von entscheidender Bedeutung ist, können für den Korrosionsschutz nur erprobte Netzmittel verwendet werden.

F. Peters (Hagen)

Ragg, M.-Klagenfurt, **Rost.** (Werkstoffe u. Korrosion 3, 102, 1952). (3¼ S.)

Nach neueren Theorien beruht das Rosten auf elektrochemischen Prozessen. Artfremde Einschlüsse und mechanische Einflüsse geben den Anlaß zur Bil-

dung von Lokalelementen. Am Modell des Elementes Fe/C werden die auftretenden Spannungen gemessen. Bei Abwesenheit von Wasser tritt keine Rostbildung auf, wie an einigen Beispielen gezeigt wird. Die jeweiligen klimatischen Verhältnisse üben einen nicht zu übersehenden Einfluß auf die Korrosion aus.

In trockener Atmosphäre erzeugt Sauerstoff auf Eisen ein schützendes Oxydhäutchen. Oxydhäutchen sind auch die Ursache der „sauren“ Passivität. Ihre Existenz wurde auf verschiedenen direkten und indirekten Wegen nachgewiesen. Auf dem Eisen festhaftende Schutzschichten, die durch Behandeln mit Phosphorsäure oder Antimonchlorid entstehen und die sogenannte Bedeckungspassivität erzeugen, eignen sich nur zum Schutz kleiner Gegenstände. Von den vielen Möglichkeiten des Rostschutzes für große Objekte bleibt als wirksamste Maßnahme ein sachgemäß geführter Schutzanstrich.

F. Peters (Hagen)

Franssen, H.-Oberhausen (Rhld.), **Pulvermetallurgische Herstellung von Buntmetallhalbzeug.** (Metall 6, 444, 1952). (1½ S.)

Behandelt wird insbesondere die Herstellung endloser Preßlinge, die durch Zusammenwalzen von Pulvern zu Bändern geringer Dicke und eine nachfolgende Sinterbehandlung erhalten werden. Bei der Verarbeitung von Eisenpulver ergaben sich Schwierigkeiten, während die Herstellung von Buntmetallblechen von 1 mm Stärke und darüber auf diesem Wege möglich war.

Durch gemeinsames Formieren verschiedener Werkstoffe oder durch Aufsintern von Pulvern auf festen Grundlagen kann man zu endlos plattierten Werkstoffen kommen.

F. Peters (Hagen)

Eisenkolb, E.-Dresden, **Über die neuere Entwicklung der pulvermetallurgischen Werkstoffe für Maschinenteile.** (Technik 7, 311, 1952). (7½ S.)

Das frühere vorwiegend verwendete Hametagspulver wird allmählich durch Pulverarten verdrängt, die nach wirtschaftlicheren Methoden hergestellt werden, z. B. durch Reduktion von Walzunder oder Granulieren von flüssigem Stahl. Außer durch Verpressen können die Eisenpulver nach neueren Vorschlägen auch durch Auswalzen weiter verarbeitet werden (zu Bandstahl). Das Anbringen von Ölspeicherräumen im Innern der Preßstücke stellt eine Weiterentwicklung der selbstschmierenden Gleitlager dar. Durch Aufkohlen und Legieren wird eine Festigkeitserhöhung der Sinterstahlwerkstoffe angestrebt. Eine wesentliche Neuerung bedeutet die Anwendung des Tränkverfahrens, bei dem die Poren eines porigen Sinter-eisen- oder Sinterstahl-Körpers mit einem niedriger schmelzenden Metall ausgefüllt werden. Ein Sinterwerkstoff besonderer Art ist das in der Schweiz entwickelte „SAP“, das durch Warmpressen eines sehr feinen, plättchenförmigen Aluminiumpulvers erhalten wird. Es besitzt einen höheren Aluminiumoxydanteil.

Unter den Verbundwerkstoffen, die aus metallischen und nichtmetallischen Bestandteilen nach den Verfahren der Pulvermetallurgie gewonnen werden, besitzen die asbestfreien Friktionswerkstoffe für Kupplungen und Bremsbeläge besondere Bedeutung. Ein neuartiges Anwendungsgebiet poriger Sinterwerkstoffe ist die Schwitzkühlung. Infolge der Kühlwirkung eines von innen durch die Poren an die erhitzte Oberfläche gedrückten Gases oder einer

Flüssigkeit kann der Werkstoff stärkeren mechanischen und chemischen Einflüssen widerstehen.

F. Peters (Hagen)

Pschera, K.-Berlin, **Die Sinterwerkstoffe der Technik, besonders die hochschmelzenden Metalle und Legierungen.** (Technik 7, 299, 1952). (4½ S.)

Die pulvermetallurgischen Herstellungsarten von Wolfram, Molybdän, Tantal, Chrom, Titan und Vanadin sowie deren Legierungen und der Begriff Verbundwerkstoff werden an Hand einiger Beispiele behandelt.

F. Peters (Hagen)

Schroeder, W.-Thale, **Massenteile aus Sinter-eisen und Sinterstahl.** (Technik 7, 304, 1952). (7 S.)

Über die Gewinnung von Eisenpulver, das Pressen der Formkörper und den Sintervorgang wird einleitend ein Überblick gegeben. Für Formteile aus Sinter-eisen und Sinterstahl ergeben sich im wesentlichen zwei Anwendungsgebiete: Erzielen bestimmter Eigenschaften, die auf dem Gießwege oder Schmelzwege nicht erreichbar sind, z. B. porige Struktur, und wirtschaftliche Herstellung einbaufertiger Massenteile, die durch hohe Endgenauigkeiten gekennzeichnet sind.

F. Peters (Hagen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Opdenberg, W. und H. Hemfort-Oelde i. W., **Reinigung von Rohöl und Schweröl für Dieselmotoren durch selbstreinigende Separatoren.** (Erdöl und Kohle, 7, 724, 1954). (4½ S.)

Verfasser gibt einen Überblick über die steigende Bedeutung und die Reinigungsmethoden von Roh- und Schwerölen zur Verwendung in Dieselmotoren. Der neue Westfalia-Öl-Separator mit selbstentleerender Trommel bietet sowohl eine bequemere Wartung als auch erhöhte Betriebssicherheit. Es wird die Reihenschaltung eines Purifikators, Separator mit selbstentleerender Trommel, mit einem Klärifikator, Separator mit normaler Trommel, empfohlen.

Eine Neukonstruktion, Separator mit Schäl-scheiben, verdient besondere Beachtung, da dieser bei höheren Temperaturen zu arbeiten gestattet und, auf Grund der mit steigender Temperatur fallenden Viskosität, eine höhere Nennleistung erreicht werden kann.

E. Koch (Frankfurt/M.)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Schuchard, E.-Gießen, **Die Gewebsanalyse mit dem Integrationsokular, 1. Mitteilung, Grundlagen der Methodik und Beschreibung des Instrumentes.** (Z. wiss. Mikroskopie 62, 9, 1954). (5 S.)

In der anatomischen Forschung besteht vielfach der Wunsch nach quantitativen Untersuchungsmethoden in der Gewebsanalyse. Hier wird das Prinzip von Delesse-Rosiwal zur Volumen- und Flächenbestimmung von Mineralien auf Grund linearer Messungen mit einigen Abänderungen auf den zu untersuchenden histologischen Schnitt übertragen. Durch entsprechende lichtoptische Vergrößerung kann der quantitative Meßvorgang bis in den

Bereich der Zelle ausgedehnt werden. Dazu wurde von der Firma Leitz ein Spezialgerät hergestellt, das im einzelnen beschrieben wird.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Arend, H., R. Broser-Warminsky u. E. Ruska-Berlin-Dahlem, **Zur Verwendung von Zns-Einkristallen als Leuchtschirme im Elektronenmikroskop.** (Z. wiss. Mikroskopie **62**, 46, 1954). (19 S.)

Eingehende Untersuchungen verschiedener Leuchtschirmsubstanzen bezüglich Leuchtdichte und Auflösungsvermögen befassen sich mit der Frage, ob kornlose Leuchtschirme im Elektronenmikroskop die sonst üblichen polykristallinen übertreffen können. Dabei erwiesen sich die untersuchten ZnS- und CdS-Einkristalle und kornloses Uranglas zwei handelsüblichen polykristallinen Mischungen (ZnS/CdS und ZnO) gegenüber in Bezug auf das Auflösungsvermögen als weit überlegen. Eine bessere Leuchtschirmgüte = Leuchtdichte : Auflösungsvermögen brachten aber nur die ZnS-CdS-Einkristalle. Bei diesen übertrifft das Auflösungsvermögen sogar das der bekannten photographischen Emulsionen. Auf diese Weise kann bei Verwendung einer solchen Leuchtschirmsubstanz jede photographische Aufnahme noch nachträglich vergrößert werden.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Cruse, K. und R. Huber-Aachen, **Die Hochfrequenztitration.** (Angew. Chemie **66**, 625, 1954). (8½ S.)

Die durch Konzentrationsänderungen der zu analysierenden Substanz verursachten Änderungen von Güte und Resonanzfrequenz eines HF-Schwingkreises werden zu Präzisionsmessungen ausgenutzt. Die Probe befindet sich bei diesem Verfahren galvanisch vom Stromkreis getrennt in der Schwingspule oder dem Schwingkondensator. Nach einem Überblick über die Methode und die in der Praxis benutzten Gerätetypen wird der Bau eines speziellen Überlagerungsgerätes und seine Anwendungsmöglichkeiten beschrieben. Einige Meßergebnisse werden im einzelnen diskutiert.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Treiber, E., W. Berndt, M. Ruck und H. Toplak-Graz, **Eine einfache Röntgen-Kamera zur Kristallinitätsmessung. Die Kristallinität präzipitierter β -Zellulose.** (Chem. Ing. Techn. **26**, 687, 1954). (2 S.)

Beschreibung einer Röntgen-Kamera zur Messung der Kristallinität der Zellulose, die kurze Belich-

tungszeiten erlaubt und keine monochromatische Strahlung und Eichsubstanzen benötigt. Einige Daten über die Kristallinität verschiedener Zellulosen werden mitgeteilt.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Ongaro, D.-Rovigo/Italien, **La ioneselettività degli scambiatori di ioni. Elettrodialisi ioneselettiva semplice e multipla** (Die Ionenselektivität der Ionenaustauscher. Einfache und mehrfache ionenselektive Elektrodialyse). (La Chimica e L'Industria, **36**, 875, 1954). (7 S.)

Übersicht über moderne Verfahren der Elektrodialyse mit ionenselektiven Membranen.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Sackfield, F. J.-Louisville, Kentucky, Noeske, O. W.-Milwaukee, **Electronic Elimination of Stray Metal in the Production of Synthetic Rubber** (Elektronische Aussonderung von Metallverunreinigungen in der Herstellung des synthetischen Kautschuks). (Rubber Age, **38**, 243, 1954). (3½ S.)

Beschreibung einer Betriebs-Prüfmethode zum Nachweis metallischer Fremdkörper in synthetischem GR-S Kautschuk.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Mittag, C.-Köln-Sülz, **Fortschritte bei der Prallzerkleinerung in den Vereinigten Staaten von Amerika.** (Z. VDI **94**, 365, 1952). (3 S.)

Seit Mitte der dreißiger Jahre gingen in Amerika die Bemühungen um eine wirtschaftliche Gestaltung der Zerkleinerungsvorgänge in Brechern in zwei Richtungen: Es wurden Prallbrecher mit einem Rotor und mit zwei gegenläufig arbeitenden Rotoren entwickelt, deren Arbeitsweise und Anwendung kurz geschildert wird. Besonders das Doppelrollen-Prallzerkleinerungsprinzip hat sich bewährt und in der Praxis durchgesetzt.

F. Peters (Hagen)

XIX. Sonstiges

Oppenheim, A. K.-Berkeley, Baron, T.-Emeryville, **Fluid-Dynamics** (Flüssigkeitsdynamik). (Ind. Eng. Chem. **46**, 922, 1954). (9½ S.)

Bericht über die Arbeiten des Jahres 1953 mit ausführlichen Literaturangaben.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.

Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35

Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN DER KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-
Brück, Wiehlerstraße 7 — Geschäftsstelle:
Köln-Brück, Wiehlerstraße 7



Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e.V.,
Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473.

Neue Folge Nr. 18

März 1955

Hauptversammlung 1955

In diesem Jahre findet die 17. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft statt
und zwar

am 21. und 22. Oktober in Bad Oeynhausen.

Wir haben dieses Mal absichtlich einen kleineren Badeort anstelle eines Hoch-
schulortes gewählt, um damit der Tagung eine persönlichere Note zu geben. Ich
bitte Sie, diesen Termin schon jetzt vormerken zu wollen. Nähere Einzelheiten
bezüglich Tagungsprogramm werden in den nächsten Mitteilungen erscheinen.

H. Erbring

In der **Geschäftsführung unserer Gesellschaft** ist insofern eine Änderung eingetre-
ten, als Herr Dr. Breitner-Leverkusen ausgeschieden ist und die Geschäftsfüh-
rung bis auf weiteres in den Händen des Vorsitzenden Prof. Dr. H. Erbring liegt.

Anschrift: Kolloid-Gesellschaft e.V., Köln-Brück, Wiehlerstraße 7

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die
KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Ehrungen

Prof. Dr. W. Bothe-Heidelberg, Nobelpreisträger 1954, erhielt anlässlich seines 64. Geburtstages am 8. Januar 1955 das Große Verdienstkreuz des Verdienstordens der Bundesrepublik.

Prof. Dr. P. W. Danckwortt, emerit. Professor für Chemie, Hannover, erhielt das Große Verdienstkreuz des Verdienstordens der Bundesrepublik.

Prof. Dr. G. F. Hüttig, Vorstand der Institute für anorganische und physikalische Chemie der T. H. Graz, wurde die Exner-Medaille des Österreichischen Gewerbevereins verliehen.

Dr. Friedrich Linde, Direktor i. R. der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, wurde zum Ehren doktor der T. H. München ernannt.

Prof. Dr. F. A. Paneth-Mainz, wurde zum Ehrenmitglied der Chemisch-Physikalischen Gesellschaft Österreichs ernannt.

Prof. Dr. Wolfgang Pauli, derzeit Zürich, em. Prof. an der Universität Wien, feierte Ende 1954 seinen 85. Geburtstag, aus welchem Anlaß ihm die Universität Wien den Dr. med. E. h. verlieh.

Dr. F. Rüsberg-Hannover, Ehrensensator der T. H. Hannover, Vorstandsmitglied der Kali-Chemie A. G. Hannover, wurde der Dr. rer. nat. E. h. der T. H. Hannover verliehen.

Dr. F. Sierp-Essen, wurde in Anerkennung seiner großen Leistungen auf dem Gebiet der Abwasserchemie der Dr.-Ing. E. h. der T. H. Aachen verliehen.

Prof. Dr. W. K. Tiselius, Dir. des Chem. Instituts der Universität Uppsala, Inhaber des Nobelpreises für Chemie 1948, Präsident der IUPAC, wurde von der GDCh die August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze verliehen.

Prof. Dr. R. Zaunick, Professor für Geschichte und Dokumentation der Naturwissenschaften an der Universität Halle-Wittenberg, wurde zum Socio Ade rente der Associazione Italiana di Storia della Farmacia in Pisa ernannt.

Ernennungen, Berufungen usw.

P. Brauer, Dr.-Ing., Privatdoz. Karlsruhe, wurde zum apl. Prof. für Lichttechnik, Strahlungs erzeugung und -umwandlung an der T. H. Karlsruhe ernannt.

W. Franke, Dr., pl. ao. Prof. z. Wv., seit 1950 Diätendozent und Abteilungsleiter am Inst. für Gärungswiss. der Univ. Köln, wurde vom Ägyptischen Nationalen Forschungsrat die Leitung seiner mikrobiolog. und gärungsschem. Abteilg. angeboten.

Prof. Dr. W. Kast-Krefeld, wissenschaftl. Mitarbeiter der Farbenfabriken Bayer-Leverkusen, wurde zum Honorarprofessor an der Universität Köln ernannt.

Prof. Dr. H. Klumb, Dir. des Instituts f. Experimentalphysik der Universität Mainz, wurde zu einem 14tägigen Besuch an die Akademie der Wissenschaften in Moskau zu mehreren Fachvorträgen eingeladen.

A. Knappwost, Dr.-Ing., apl. Prof. für physikal. Chemie an der Universität Tübingen, hat einen Ruf auf den ordentl. Lehrstuhl für physikal. Chemie an der Universität Jena erhalten.

Prof. Dr. P. F. Pelshenke-Detmold, wurde für ein Jahr von der Food and Agriculture Organisation der Vereinigten Nationen beauftragt, die ägyptische Regierung auf dem Gebiet Getreide, Mehl und Brot im Rahmen des techn. Hilfsprogramms zu beraten und Forschungs- und Untersuchungslaboratorien einzurichten.

Dr. K. Riess, Vorstandsmitglied der Farbenfabriken Bayer A. G. Leverkusen, wurde zum Honorarprofessor an der T. H. Braunschweig ernannt.

Am 7. Oktober 1954 wurde in Straßburg das neue „Centre de Recherches sur les Macromolécules“ seiner Bestimmung übergeben. Das Institut steht unter Leitung von Prof. Sadron.

Prof. Dr. F. Scheffer-Göttingen, wurde zum Präsidenten der Bodenkundlichen Gesellschaft gewählt.

Prof. Dr. F. Stather, Direktor des Deutschen Lederinstituts Freiberg, Professor für Gerbereichemie an der T. H. Dresden, feiert am 22. März d. Js. sein 25jähriges Dienstjubiläum in der Leitung der Freiburger Gerbereiinstitute. Über sein Fachgebiet hinaus ist er bekannt geworden durch seine Bücher „Gerbereichemie und Gerbereitechnologie“, „Leder und Kunstleder“, „Haut- und Lederfehler“.

Dr. Willy Weiss feierte am 3. Januar d. Js. sein 25jähriges Dienstjubiläum bei der Fa. Zschimmer & Schwarz, Chemische Fabrik und Gerbstoffwerk Oberlahnstein. Er hat sich besonders verdient gemacht bei der Entwicklung von Waschgrundstoffen sowie auf dem Gebiet der Textilveredelung.

Prof. Dr. K. Winnacker, Vorsitzender des Vorstandes der Farbwerke Hoechst A. G., Honorarprofessor an der Universität Frankfurt/M., wurde als Nachfolger von Bergwerksdirektor Dr. Hans Broche zum Vorsitzenden der Dechema gewählt.

Geburtstage

Dr. Ed. Brauer-Großbothen/Sachsen, der sich um die techn. Entwicklung der katalyt. Ammoniak-Oxydation bes. Verdienste erworben hat, feierte am 8. Februar 1955 seinen 80. Geburtstag.

Dr. R. Haarmann, Geschäftsführer der Fa. Haarmann & Reimer, Holzminden, vollendete am 30. Januar 1955 das 65. Lebensjahr.

Prof. Dr. W. Hückel, Dir. des Pharmazeut. Inst. der Universität Tübingen, vollendete am 18. Februar das 60. Lebensjahr.

Prof. Dr. H. Luers-Oberhof-Tegernsee, ehem. Ordinarius für angew. Chemie an der T. H. München, vollendete am 12. Februar 1955 das 60. Lebensjahr.

Prof. Dr. G. Masing, Direktor des Inst. f. Allgem. Metallkunde der Universität Göttingen, vollendete am 2. Februar d. Js. das 70. Lebensjahr.

Dr. E. Unna-Hamburg, Generalsekretär der Dtsch. Pharmazeut. Gesellschaft, Inhaber der Ernst-Urban-Medaille und des Verdienstkreuzes des Ver-

dienstordens der Bundesrepublik, vollendete am 6. Januar d. Js. das 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. E. Waldschmidt-Leitz, Lehrbeauftragter für ausgewählte Kapitel der organ. Chemie, ehem. ao. Prof. für Biochemie an der Dtsch. T. H. Prag, feierte am 3. Dez. 1954 seinen 60. Geburtstag.

Verstorben

Prof. Dr. B. Rasso-Leipzig, langjähr. Redakteur und Herausgeber der Angew. Chemie, Herausgeber des „Ost-Rasso, Lehrbuch der Chemischen Technologie“ sowie der „Technischen Fortschrittsberichte“, am 28. Dez. 1954 im Alter von 88 Jahren.

Dr.-Ing. Fritz Sartorius, Inhaber der Firma Dr. Fritz Sartorius, Rauschenwasser-Göttingen, am 5. Februar 1955 im Alter von 55 Jahren.

Termine

28.—31. März: Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Tagung. Ort: Münster.

30. März—1. April: The Chemical Society Anniversary Meetings. Ort: London.

31. März—2. April: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin und Chemische Gesellschaft in der DDR Symposium über „Synthetische Fasern“. Ort: Berlin.

26.—28. April: Stärketagung 1955 der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. in Verbindung mit dem Fachverband der Stärkeindustrie. Ort: Detmold.

28. April—3. Mai: Internationaler Kongreß über Koordinationsverbindungen. Ort: Amsterdam.

5.—7. Mai: Verein Deutscher Emailfachleute 19. Emailtechnische Tagung. Ort: Bad Homburg v. d. H.

5.—7. Mai: Verein der Textilchemiker und Coloristen Hauptversammlung. Ort: Baden-Baden.

6.—7. Mai: Deutsches Museum München, Jahreshauptversammlung und Feier des 100. Geburtstages

von Oskar von Miller, als dem Gründer des Deutschen Museums; Festvortrag: Bundespräsident Prof. Dr. Heuss. Ort: München

10.—12. Mai: Deutsche Glastechnische Gesellschaft Glastechnische Tagung. Ort: Berlin.

14.—22. Mai: DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V.,ACHEMA XI. Ort: Frankfurt/M. In Verbindung damit:

14.—21. Mai: Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen; Kongreß, veranstaltet von den 19 technisch-wissenschaftlichen europäischen Vereinen der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen.

17.—18. Mai: 5. Deutsche Rheologen-Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft. Ort: Frankfurt/M.

19.—22. Mai: Deutsche Bunsen-Gesellschaft, 54. Hauptversammlung. Ort: Goslar.

2.—4. Juni: Gesellschaft Deutscher Chemiker und Chemische Gesellschaft in der DDR, Chemiedozenten-Tagung. Ort: Kiel.

6.—15. Juni: 4. Welt-Erdöl-Kongreß. Ort: Rom.

31. Mai—3. Juni: Société de Chimie Physique, Jahreshauptversammlung „Actions chimiques des radiations ionisantes sur les liquides“. Ort: Paris.

31. Mai—3. Juni: 3. Internationaler Brotkongreß. Ort: Hamburg.

13.—16. Juni: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Hauptversammlung. Ort: Trier.

28. Juni—1. Juli: Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, Hauptversammlung und 50jähriges Vereinsjubiläum. Ort: Baden-Baden.

10.—16. Juli: 5. Nobelpreisträger-Tagung, 2. Nobelpreisträger-Tagung für Chemie. Ort: Lindau/Bodensee.

21.—27. Juli: Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie und 18. Konferenz der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie. Ort: Zürich.

10.—12. August: Faraday Society, The Physical Chemistry of Enzymes. Ort: Oxford.

Neue Mitglieder

Durch H. Erbring und F. H. Müller:

Albrecht, Prof. Dr. habil. Johannes, Leiter des Instituts der Deutschen Gesellschaft für Forschung im graphischen Gewerbe, München 13, Karl-Theodor-Straße 106.

Broens, Dr. O., Forschungslaboratorium Zellstoff-Fabrik Mannheim-Waldhof.

Letters, Dr. Ing. Karl, Köln-Lindenthal, Virchowstraße 35.

Physica-Verlag Rudolf Liebing K.G., Würzburg 2, Rotlöwengasse 2.

Schoon, Prof. Dr. Ing. Th. G. F., Leiter der Forschungsabtlg. der Jajasan Penjelidikan dan Pema-kaian Karet (ex INIRO) (Indonesisches Institut der Kautschukforschung und -entwicklung), Bogor/Indonesien, Djalan Salak 1.

LITERATUR

AUS DEN GRENZGEBIETEN

ZWISCHEN MEDIZIN UND

NATURWISSENSCHAFTEN

HANS SCHMIDT - Marburg/Lahn

Fortschritte der Serologie

2. vollkommen neubearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage

Lieferung 16 (Seite 961 - 1024)

64 Seiten mit 1 Abb. 1955. Subskr. Pr. kart. DM 6,—

Hand in Hand mit den großen Fortschritten, welche im Laufe der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiete der Eiweißchemie erzielt worden sind, hat auch die ihr nahestehende Immunitätsforschung neue Erkenntnisse verzeichnen können... So dürfte das Erscheinen der „Fortschritte der Serologie“ die eine zusammenfassende Darstellung der Forschung auf dem Gebiete geben... Die Darstellung ist flüssig und leicht verständlich: zahlreiche Literaturangaben erleichtern das Auffinden der Originalarbeiten.

Kongresszentralblatt für die gesamte innere Medizin

FRITZ HEEPE - Göttingen

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen

Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheits-erkennung

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 61)

XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. 1953. Brosch. DM 30,—, Ganzln. DM 32,—

Wer das Labyrinth der Blutchemie betritt, sollte sich des vorliegenden roten Fadens bedienen. Aber auch dem Laboratoriumsarzt, klinischen Pathologen, physiologischen Chemiker und Serologen wird diese Neuerscheinung von großem Nutzen sein.

Ärztliche Wochenschrift

... stellt ein Nachschlagewerk für jeden, der sich mit derlei Fragen beschäftigen muß, dar. Ein außerordentlich umfangreiches Literaturverzeichnis, das fast den Hauptteil der einschlägigen Literatur des In- und Auslandes umfaßt, erleichtert es, stets auf Originalarbeiten zurückzugreifen.

Berichte über die gesamte Biologie

J. H. GADDUM - Edinburgh

Pharmakologie

Übersetzt und ergänzt nach der 3. englischen Auflage
von W. SCHRODER - Frankfurt a. M.

XII, 408 Seiten mit 75 Abb. 1952. Ganzln. DM 23,—

So ist das Buch eine Fundgrube für den Praktiker, der sich rasch über die neuesten Forschungsergebnisse informieren will.

Praktische Chemie

Die Vorzüge des Buches sind groß genug, sein Studium lohnend zu machen.

Angewandte Chemie

K. W. JÖTTEN, W. KLOSTERKÖTTER, G. PFEFFERKORN — Münster i. W.

Die Staublungenenerkrankungen Band 2

Bericht über die 2. Internationale Staublungen-tagung zu Münster i. W. vom 2. - 4. 11. 1953

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 63)

XXXV, 424 Seiten mit 273 Abb. 1954. Brosch. DM 40,—, Ganzln. DM 43,—

Aus dem Inhalt: Die Pathologie der Staublungen · Die Wirkung verschiedener Gewerbestäube im Tierexperiment · Grundlagenforschung (Chemische Forschung, Physikalisch-mineralogische Forschung, Elektronenmikroskopische Untersuchungen) · Klinik (Klinik und Röntgenologie, Verhütung, Behandlung)

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 59)

Von Dr. Ludwig Kratz

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Landshut (Bayern)

XII, 377 Seiten mit 77 Abbildungen. 1950. Broschiert DM 41,50, Ganzleinen DM 44,—

Die Darstellung ist klar, präzise und kritisch.

Angewandte Chemie

Bei der vielseitigen Anwendung der Glaselektrode wird das Buch auf weitgehendes Interesse rechnen dürfen.

Zeitschrift für physikalische Chemie

Das ausgezeichnete Buch ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.

Physikalische Blätter

Es ist sehr zu begrüßen, daß Kratz als Fachmann auf diesem Spezialgebiet es unternommen hat, eine umfassende Darstellung der wichtigsten einschlägigen Arbeiten zu bringen. Besonders wertvoll ist das vollständige Literaturverzeichnis.

Zeitschrift für angewandte Physik

Man wird das Buch gern als sicheren Führer durch das nicht einfache Meßgebiet zur Hand nehmen.

Chemie-Ingenieur-Technik

Da das Buch die Grundlagen der Meßverfahren bringt, möchten wir unsern Lesern den Kratz wärmstens empfehlen, denn er dient zur Einführung, Selbstschulung, Anleitung und als Nachschlagewerk gleichzeitig.

Galvanotechnik

Für jedes Laboratorium und für jeden technischen Betrieb bietet das Buch unschätzbare Dienste.

Melliand Textilberichte

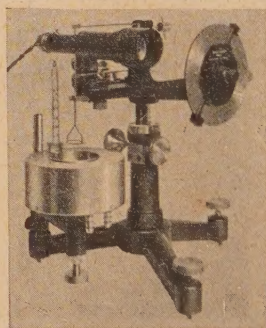
... so wird das Buch für jeden Praktiker von größtem Wert sein.

Die Naturwissenschaften

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Überseemärkte- Überwachung

Seit vielen Jahren in Südamerika ansässiger Dr. med. und Dr. rer. nat., Universitätsprofessor für Kolloidlehre, Gründer und Leiter einer lokal bedeutenden chemisch - pharmazeutischen Fabrik, der deutsch, englisch, französisch und spanisch fließend beherrscht, völlig über seine Zeit verfügt und weitgehendste Bewegungsfreiheit hat, bietet sich chemischen und chemisch-pharmazeutischen Unternehmungen zur Pro- und Inspektion amerikanischer Märkte an. An eingehenderen Auskünften Interessierte werden gebeten, sich unter M. 2 an den Verlag der Kolloid-Zeitschrift zu wenden.



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39 a

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für
die Bände 138 und 139 (jeweils
2 Bände für einen Einband)
sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35